

# Quantentunneln der Magnetisierung in Eisen-dotiertem Lithiumnitrid

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

**Manuel Fix**

Augsburg, Oktober 2019



Erstgutachter: Dr. Anton Jesche  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Manfred Albrecht

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2020



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Magnetismus lokaler Momente . . . . .	5
2.1.1	Paramagnetismus . . . . .	5
2.1.2	Diamagnetismus . . . . .	7
2.1.3	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	7
2.1.4	Kristallfelder . . . . .	8
2.2	Magnetische Anisotropie . . . . .	11
2.2.1	Das Doppelmuldenpotential . . . . .	11
2.2.2	Thermische Relaxation . . . . .	12
2.2.3	Quantentunneln der Magnetisierung . . . . .	13
2.2.4	Landau-Zener-Stückelberg Übergang . . . . .	16
2.3	Kopplung der Spins an die Umgebung . . . . .	18
2.3.1	Wechselwirkung und Dekohärenz . . . . .	19
2.3.2	Modellierung der Wechselwirkungen als lokales Feld . . . . .	19
2.4	Der Einzelionenmagnet $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ . . . . .	21
2.4.1	Kristallstruktur und Valenz der Fe-Ionen . . . . .	21
2.4.2	Magnetismus in $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ . . . . .	23
2.5	Experimentelle Methoden . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Einkristallsynthese und Charakterisierung</b>	<b>31</b>
3.1	Einkristallzucht aus metallischen Schmelzen . . . . .	31
3.2	Probensynthese . . . . .	33
3.2.1	Prozessfolge . . . . .	33
3.2.2	Nebenprodukte . . . . .	37
3.3	Präparation luftempfindlicher Proben . . . . .	39
3.4	Strukturelle und chemische Charakterisierung . . . . .	43
3.4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	43
3.4.2	Laue-Rückstreu-Methode . . . . .	45
3.4.3	Chemische Analyse . . . . .	46

<b>4</b>	<b>Quantentunneln der Magnetisierung in <math>\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}</math> für <math>x \ll 1\%</math></b>	<b>49</b>
4.1	Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung . . . . .	49
4.2	Isotherme Magnetisierung . . . . .	55
4.2.1	Magnetisierung im transversalen Feld . . . . .	62
4.2.2	Tunnelaufspaltung und Bestimmung der Anisotropiekonstante . . . . .	64
4.3	Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten . . . . .	71
4.3.1	AC-Suszeptibilität . . . . .	71
4.3.2	Direkte Zeitabhängigkeit der Magnetisierung . . . . .	75
4.4	Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten . . . . .	84
4.5	Zusammenfassung . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Entwicklung der Magnetisierung mit zunehmender Fe-Konzentration</b>	<b>99</b>
5.1	Isotherme Magnetisierung . . . . .	99
5.2	Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung . . . . .	107
5.3	Temperatur- und Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten . . . . .	108
5.4	Zusammenfassung . . . . .	113
<b>6</b>	<b>Isotopensubstituierung in <math>\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}</math></b>	<b>115</b>
6.1	Isotherme Magnetisierung . . . . .	117
6.2	Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung . . . . .	119
6.3	Temperatur- und Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten . . . . .	120
6.4	Zusammenfassung . . . . .	125
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
<b>A</b>	<b>Diagonalisierung des Hamiltonoperators (5.1.1)</b>	<b>131</b>
<b>B</b>	<b>Weitere Daten</b>	<b>135</b>
<b>C</b>	<b>Transversalfeldmodifikation des Magnetometers</b>	<b>139</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>

# 1 Einleitung

Magnetismus bildet die essentielle Grundlage für eine ständig wachsende Anzahl neuer Technologien und Alltagsgegenstände, wie etwa Sensoren in Autos oder Smartphones, Turbinen von Windkraftwerken, Elektrofahrräder und -Autos. Trotz ihrer zentralen Stellung in unserer Gesellschaft, werden die meisten Permanentmagnete derzeit lediglich aus einigen wenigen Metallen oder metallischen Legierungen hergestellt [1]. Organische Moleküle und Isolatoren werden im Alltag hingegen selten mit Magnetismus in Verbindung gebracht.

Gegen Ende des 20. Jahrhunderts entdeckten Caneschi *et al.* [2] und Sessoli *et al.* [3] außergewöhnliche magnetische Relaxationseffekte in dem erstmals 1980 synthetisierten, organischen Komplex  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit der Abkürzung  $\text{Mn}_{12}$  [4]. Die Beobachtung einer magnetischen Hysterese, die alleine auf der extremen magnetischen Anisotropie der vorhandenen  $\text{Mn}_{12}$ -Cluster basiert [5], führte in der Folge zur Bezeichnung derartiger Verbindungen als Einzelmolekülmagnet (single molecule magnet, SMM) [6], da jedes einzelne Molekül als Elementarmagnet betrachtet werden kann. Seither kam es zu einem regelrechten Boom von Aktivitäten auf dem neu entstandenen Gebiet des molekularen Magnetismus, wobei hunderte neuer SMMs synthetisiert und untersucht wurden. Der Grund für das ungebrochene Interesse an diesen Materialien liegt neben den genannten Effekten in einem weiteren Phänomen: In vielen SMMs kommt es zu einem sogenannten Quantentunneln der Magnetisierung (QTM) [7–9]. Darunter wird ein makroskopisches Tunneln der Gesamtmagnetisierung verstanden, die analog zu einem quantenmechanischen Teilchen im Doppelmuldenpotential betrachtet werden kann [10] und im Gegensatz zu mikroskopischen Tunneleffekten steht, welche die Bewegung von Domänenwänden in klassischen Ferromagneten beeinflussen [11].

Aufgrund all dieser Eigenschaften erscheinen SMMs prädestiniert für eine Vielzahl potentieller Anwendungen. Diese reichen von dem Einsatz als Hartmagneten für hoch-

effiziente Speichermedien mit hoher Datendichte [12–14] über Anwendungen in der Spintronik [15, 16] oder zur magnetokalorischen Kühlung [17, 18] bis hin zum Einsatz in Quantencomputern [12, 19–21]. Gerade bei letzterem kann das Quantentunneln der Magnetisierung von Vorteil sein, wenn es etwa darum geht, die notwendige quantenmechanische Superposition zu erzeugen. Andererseits ist der QTM-Prozess und die damit verbundene Abnahme der Magnetisierung von Nachteil bei der Informationsspeicherung, bei welcher der Erhalt dieser Informationen für eine möglichst lange Zeitdauer im Vordergrund steht. Daher ist ein theoretisches Verständnis und die darauf aufbauende Kontrolle der quantenmechanischen Eigenschaften von SMMs von entscheidender Bedeutung [22].

Gerade in den letzten Jahren kam es zu einem erneuten Interesse an Verbindungen [23], die anstelle von  $3d$ -Übergangsmetallen, auf Selten-Erd-Elementen basieren. Dies liegt in der Erkenntnis begründet, dass sich durch die Verwendung von  $f$ -Elementen extreme magnetische Anisotropie-Energien erreichen lassen. Dabei sind insbesondere Verbindungen interessant, deren magnetisches Zentrum aus nur einem einzigen Ion besteht. In diesen mononuklearen SMMs oder Einzelionenmagneten (SIM) [24] genannten Verbindungen wurde über magnetische Anisotropie-Energien berichtet, welche die in klassischen, Übergangsmetall-basierten SMMs um mehr als das Zehnfache übersteigen [14, 25, 26]. Die Potentialbarriere für eine Magnetisierungsumkehr entsteht in SIMs nicht mehr durch einen sehr hohen Wert des Gesamtspins – wie beispielsweise  $S = 10$  bei  $\text{Mn}_{12}$  – sondern aufgrund der extrem hohen Einzelionen-Anisotropie [24]. Die in  $f$ -Elementen starke Spin-Bahn-Kopplung, die den Hauptgrund für die hohen Anisotropiewerte darstellt [27], bringt jedoch auch einen entscheidenden Nachteil mit sich: Bis auf wenige Ausnahmen (siehe beispielsweise [27–29]) ist das Koerzitivfeld in diesen Systemen – eine essentielle Eigenschaft für die Nutzung zur Informationsspeicherung – meist gering [30]. Der Grund hierfür ist ein höchst effizientes Tunneln des magnetischen Momentes, welches zu einer schnellen Abnahme der Magnetisierung im Nullfeld führt [27]. Erst kürzlich wurden Verbindungen entdeckt, die auch bei höheren Temperaturen noch eine nennenswerte magnetische Hysterese zeigen [31, 32].

Ein alternativer Ansatz, der hohe Energiebarrieren und zugleich langsame Relaxation im Nullfeld verspricht, ist die Verwendung von  $3d$ -Elementen in linearer Koordination [33–37]. Hierdurch wird die Ausbildung eines orbitalen Beitrags zum magnetischen Moment ermöglicht, welcher in Übergangsmetallverbindungen üblicherweise durch das Kristallfeld unterdrückt ist [34, 37]. Eine solche Verbindung stellt das hier untersuchte

---

System  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  dar, welches auf der magnetischen Anisotropie der Eisenionen basiert, die von einer isolierenden, anorganischen Matrix aus Lithiumnitrid umgeben sind. Die lineare Koordination der Fe-Ionen führt zu einem hohen orbitalen magnetischen Moment [38]. In der Folge konnte eine extreme magnetische Hysterese, verbunden mit enormen Relaxationszeiten bei tiefen Temperaturen beobachtet werden [35]. Für kleine Eisenkonzentrationen ( $x = 0.3\%$ ) wurden ausgeprägte Sprünge in den magnetischen Hystereseschleifen beobachtet, welche auf ein Quantentunneln der Magnetisierung hindeuten [35].

Obwohl die erste Synthese von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  bereits 20 Jahre zurückliegt, sind die magnetischen Eigenschaften noch weitgehend unerforscht. Daher bestand das Ziel dieser Arbeit in einer ausführlichen Studie dieser Verbindung. Im Fokus der hier vorgestellten Untersuchungen liegen die magnetischen Relaxationseffekte und insbesondere das Quantentunneln der Magnetisierung bei niedrigen Eisenkonzentrationen  $x$  (publiziert in: M. Fix *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 147202 (2018) [39]). Eine ausgiebige Untersuchung von Proben mit höherem Fe-Anteil ( $x \approx 30\%$ ) wurde gesondert veröffentlicht (M. Fix *et al.*, *Phys. Rev. B* **97** 064419 (2018) [40]), ist jedoch nicht Bestandteil der nachfolgenden Studien. Die theoretische Erklärung der Vorgänge in  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  ist aufgrund des orbitalen Anteils zum magnetischen Moment komplex und es lässt sich bislang keine ausführliche Beschreibung finden. Dementsprechend werden in dieser Arbeit, im Anschluss an die Herstellung der Verbindung, umfassende experimentelle Beobachtungen beschrieben, mit dem Ziel, in naher Zukunft das Aufstellen einer vollständigeren Theorie zu ermöglichen. Erste theoretische Modelle, die einen Teil der Beobachtungen erklären, konnten bereits gefunden werden. Die Arbeit ist wie folgt aufgebaut:

In Kapitel 2 werden die physikalischen Grundlagen erklärt, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit wichtig sind. Außerdem wird hier eine kurze Einführung in die bislang bekannten Eigenschaften des untersuchten Systems gegeben. Kapitel 3 widmet sich einer ausführlichen Beschreibung der durchgeführten Synthese und Charakterisierung der verwendeten Proben. Hier werden auch Maßnahmen erläutert, um eine Degradierung der extrem luftempfindlichen Kristalle zu verhindern. Eine Beschreibung der Untersuchungen an Proben mit starker Verdünnung der Eisenionen, das heißt für  $x \ll 1\%$ , findet sich in Kapitel 4. Dabei wird unter Anderem anhand experimenteller Ergebnisse eindeutig belegt, dass hier ein Quantentunneln der Magnetisierung auftritt. Ebenso findet sich hier erstmals eine Quantifizierung der extremen Feldabhängigkeit dieser Tunnelresonanz. In Kapitel 5 wird die Veränderung der magnetischen Eigenschaf-

ten bei einer Steigerung der Eisenkonzentration in den Kristallen besprochen. Dabei werden insbesondere die Auswirkungen der zunehmenden Wechselwirkung zwischen den Fe-Momenten diskutiert. Zudem wird hier eine erste vereinfachte Modell-Erklärung aufgestellt, welche die Vielzahl der beobachteten Sprünge in den magnetischen Hystereseschleifen auf kollektive Tunnelvorgänge zurückführt. Die Auswirkungen einer Substitution der Elemente in  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit den Isotopen Fe-57 und N-15 werden schließlich in Kapitel 6 erläutert. Durch die Veränderung der magnetischen Kernmomente lassen sich erste Erkenntnisse über die Relevanz von Hyperfeinwechselwirkungen für die Tunnelprozesse klären. Abschließend sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 7 zusammengefasst.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit besprochen. Dabei werden zunächst einige zentrale Konzepte des Magnetismus erläutert (Abschnitt 2.1–2.3), wobei insbesondere das Quantentunneln der Magnetisierung (Abschnitt 2.2.3) detailliert beschrieben wird. Anschließend findet sich in Abschnitt 2.4 eine Zusammenfassung des bisherigen Erkenntnisstands zur untersuchten Verbindung  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ . Zum Abschluss dieses Kapitels werden in Abschnitt 2.5 die experimentellen Methoden zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  vorgestellt.

### 2.1 Magnetismus lokaler Momente

In diesem Abschnitt werden einige Eigenschaften lokaler magnetischer Momente diskutiert. Zunächst werden dabei isolierte magnetische Momente betrachtet, um anschließend in Abschnitt 2.1.4 den Einfluss der unmittelbaren Umgebung auf die magnetischen Atome zu erläutern. Die Diskussion folgt dabei derjenigen, die in dem Buch von Blundell [41] zu finden ist.

#### 2.1.1 Paramagnetismus

Der Paramagnetismus lokaler Momente wird durch Ionen mit nicht vollständig gefüllten Schalen hervorgerufen und zeigt sich in einer positiven magnetischen Suszeptibilität ( $\chi > 0$ ). Wechselwirken die Momente der einzelnen Ionen nicht oder nur schwach, so zeigen diese Momente alle in zufällige Richtungen und können als unabhängig betrachtet werden. Beim Anlegen eines Magnetfeldes  $H$  richten sich die Momente entlang des äußeren Feldes aus um ihre Zeemanenergie zu reduzieren, wobei der Grad der Ausrichtung und somit auch das induzierte Gesamtmoment durch die Stärke des Feldes bestimmt

wird. Eine Erhöhung der Temperatur  $T$  wirkt dem jedoch durch thermische Fluktuationen entgegen, sodass die Suszeptibilität eines paramagnetischen Materials vom Verhältnis  $y$  von Zeemanenergie zu thermischer Energie abhängt:  $y = gJ\mu_B H/k_B T$ , mit dem Gesamtdrehimpuls  $J$ , dem Bohrschen Magneton  $\mu_B$  und dem Landéfaktor

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.1.1)$$

$L$  bezeichnet dabei den Bahndrehimpuls und  $S$  den Spin des Atoms. Die Magnetisierung von  $N$  nicht wechselwirkenden Atomen ist gegeben durch  $M = M_S B_J$ , mit der Sättigungsmagnetisierung  $M_S = NgJ\mu_B$  und der Brillouinfunktion

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right). \quad (2.1.2)$$

Während die feldabhängige Magnetisierung bei konstanter Temperatur der Brillouinfunktion folgt, welche für kleine  $y$  linear ist, zeigt die Magnetisierung bei konstantem Feld (und konstantem  $J$ ) ein  $1/T$  Verhalten (vergleiche Abbildung 2.1):

$$M = \frac{N\mu_0^2\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} H, \quad (2.1.3)$$

wobei  $\mu_{\text{eff}} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$  als „effektives Moment“ bezeichnet wird.

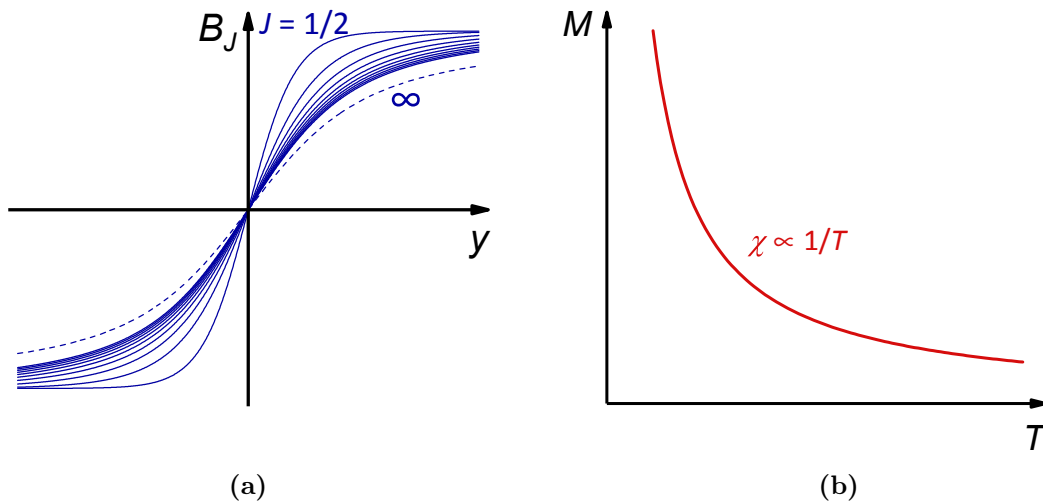


Abbildung 2.1: (a) Die feldabhängige Magnetisierung eines Paramagneten wird durch die Brillouinfunktion  $B_J(y)$  beschrieben, die hier für verschiedene Werte von  $J$  gezeigt ist. (b) Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung folgt dem Curie-Gesetz,  $\chi \propto 1/T$ .



### 2.1.2 Diamagnetismus

Diamagnetismus ist durch eine negative, temperaturunabhängige Suszeptibilität  $\chi < 0$  gekennzeichnet (siehe Abbildung 2.2). Er entsteht durch Abschirmströme, welche gemäß der Lenzschen Regel als Reaktion auf ein externes Magnetfeld erzeugt werden und tritt daher in allen Materialien auf. Der diamagnetische Beitrag zur Gesamtsuszeptibilität ist meist klein und kann daher in vielen magnetischen Materialien vernachlässigt werden. Teilweise, wie auch in vorliegender Arbeit, ist jedoch eine Korrektur um den diamagnetischen Beitrag von Verbindungen nötig. Hierzu können in Näherung die diamagnetischen Beiträge aller Ionen aufsummiert werden, wie in Kapitel 4 beschrieben.

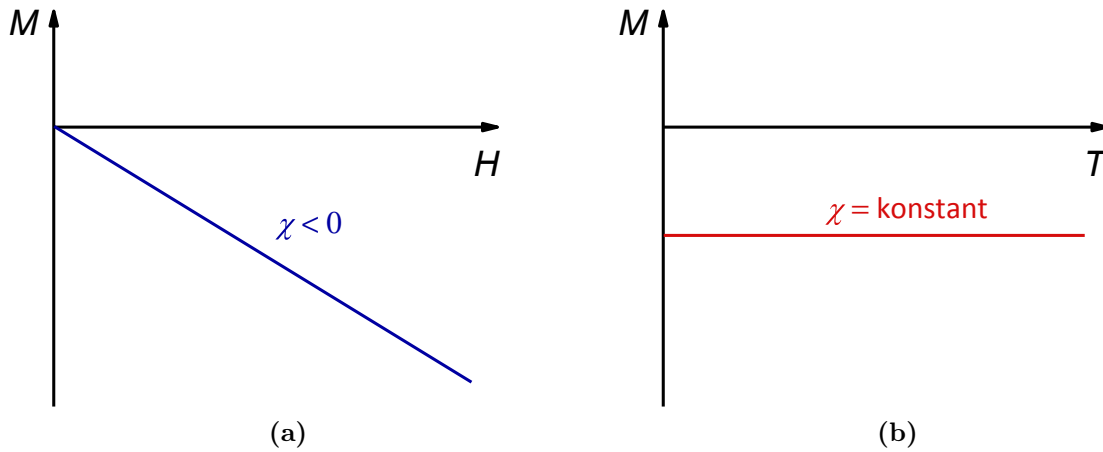


Abbildung 2.2: Magnetisierung  $M$  eines diamagnetischen Materials als Funktion eines angelegten Magnetfeldes  $H$  bei konstanter Temperatur (a) und als Funktion der Temperatur  $T$  bei konstantem Feld (b).

### 2.1.3 Spin-Bahn-Kopplung

Der relativistische Effekt der Spin-Bahn-Kopplung beschreibt die Wechselwirkung des Spins eines Elektrons mit dem magnetischen Feld, welches durch dessen Bahndrehimpuls verursacht wird. Der Hamiltonoperator für diese Kopplung kann wie folgt geschrieben werden [42]:

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \sum_i \zeta_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (2.1.4)$$

wobei  $\zeta_i$  die Spin-Bahn-Kopplungskonstante,  $\mathbf{l}_i$  den Operator für Bahndrehimpuls und  $\mathbf{s}_i$  den Spinoperator für das  $i$ te Elektron darstellt. Die Stärke der Kopplung nimmt

mit steigender Ordnungszahl der Elemente zu. Für  $3d$ -Elemente ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Vergleich zur nachfolgend besprochenen Kristallfeldaufspaltung klein und wird durch die LS- oder Russel-Saunders-Kopplung beschrieben [43]. Daher gilt für den Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , mit dem Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$  sowie dem Gesamtspin  $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ . Gleichung (2.1.4) kann dann vereinfacht ausgedrückt werden durch

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.1.5)$$

mit der Kopplungskonstante  $\lambda$ . Die Spin-Bahn-Kopplung sorgt nun für die Aufspaltung des  $S$  Multipletts in  $2S + 1$  Energieniveaus mit den Energien

$$E(J) = \frac{\lambda}{2} [J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]. \quad (2.1.6)$$

Die Zustände  $J$  sind  $(2J + 1)$ -fach entartet, sodass sie durch Anlegen eines Magnetfeldes in Zustände mit verschiedenen magnetischen Quantenzahlen  $m_j$  aufgespalten werden können.

### 2.1.4 Kristallfelder

In einem Festkörper werden die Energieniveaus eines Ions durch die Ladung der umliegenden Ionen beeinflusst, die in der sogenannten Kristallfeldtheorie als negative Punktladungen modelliert werden. Eine Erweiterung stellt die Ligandenfeldtheorie dar, in der die kovalenten Bindungen mit den Orbitalen der umgebenden Ionen betrachtet werden [44]. Die Stärke und Art der Wechselwirkung hängt von der lokalen Symmetrie der Umgebung, sowie der Form der betrachteten Orbitale des Zentralions ab. Während in einem freien Ion die Zustände energetisch entartet sind, sorgt im Festkörper der unterschiedliche Überlapp mit den benachbarten Orbitalen für eine Verschiebung der relativen Energien. Orbitale mit stärkerem Überlapp werden stärker angehoben, solche mit kleinerem Überlapp weniger stark. Abbildung 2.3 illustriert als Beispiel den klassischen Fall der energetischen Aufspaltung von  $d$ -Orbitalen in einer oktaedrischen Umgebung.

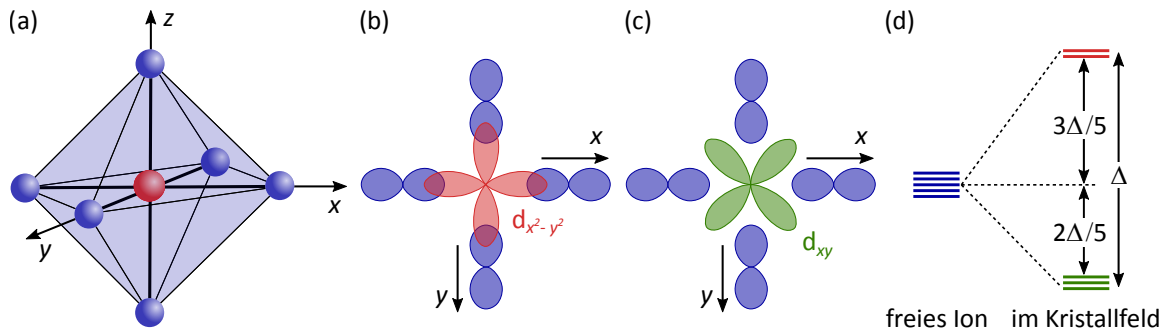


Abbildung 2.3: (a) Typischer Fall eines Übergangsmetalls (rot) in oktaedrischer Umgebung. Der unterschiedliche Überlapp der Orbitale mit denen benachbarter Atome – hier gezeigt für  $d_{x^2-y^2}$  (b) und  $d_{xy}$  (c) – erzeugt eine Aufspaltung der Energieniveaus im Vergleich zum freien Ion (d). Abbildung in Anlehnung an [41, S. 46 f.].

Eine günstige Beschreibung der Wechselwirkung mit dem Kristallfeld stellt die Entwicklung mithilfe sogenannter Stevens-Operatoren dar [45, 46]. Auf diese Weise kann die Punktsymmetrie des Ions ausgenutzt werden [42]:

$$\mathcal{H}_{\text{CF}} = \sum_{N,k} B_N^k \mathcal{O}_N^k, \quad (2.1.7)$$

wobei  $N$  gerade ist und maximal den Wert  $N = 2J$  annimmt, während für  $k$  gilt:  $-N \leq k \leq N$ . Die Stevens-Operatoren  $\mathcal{O}_N^k$  entsprechen Drehimpuls-Operatoren  $N$ -ter Ordnung (siehe [46, S. 863]) und  $B_N^k$  stellen die sogenannten Kristallfeld-Parameter mit der Dimension einer Energie dar, die experimentell beispielsweise mittels Elektronenspinresonanz [47, 48] oder inelastischer Neutronenstreuung [49] ermittelt werden können. Welche  $k$ -Werte tatsächlich in die Rechnung aufgenommen werden müssen wird durch die Punktgruppensymmetrie bestimmt. Eine Übersicht der nicht verschwindenden  $B_N^k$  für die 32 Punktgruppen findet sich beispielsweise in [43, S. 37].

### Auslöschung des Bahndrehimpulses und Jahn-Teller-Effekt

Typischerweise ist die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld für  $3d$ -Metalle deutlich stärker als die Spin-Bahn-Wechselwirkung, da die außen liegenden  $d$ -Elektronen am stärksten vom elektrostatischen Feld der Umgebung beeinflusst werden. Das Kristallfeld hebt hier die Entartung des Grundzustands teilweise auf – bei orthorhombischer oder niedrigerer Symmetrie sogar vollständig [50, S. 95]. Ist die Symmetrie des Kristallfeldes so hoch, dass ein orbital entarteter Zustand vorhergesagt würde, so ist es

(bei unvollständig besetzten Orbitalen) für das System energetisch günstiger, sich mechanisch so zu verzerren, dass diese Entartung aufgehoben wird [50, S.100] [51]. Die hierdurch eingesparte elektronische Energie überwiegt die aufzubringende elastische Energie. Dieser Effekt wird als „Jahn-Teller-Effekt“ bezeichnet [50, S.100 f.] [51].

Alle nicht-entarteten Zustände (Singulett) können nun jeweils durch eine reale Wellenfunktion  $\Psi$  (sogenannte „Tesseral-Harmonische“) beschrieben werden, bei welchen der Erwartungswert  $\langle \Psi | \hat{L}_z | \Psi \rangle = 0$  verschwindet [50, S.93 f.]. Bei Singulett kann außerdem keine imaginäre Linearkombination mit anderen  $3d$ -Funktionen gebildet werden, da diese keinen Eigenzustand des Kristallfeld-Hamiltonoperators darstellen würde. Dies führt daher zur „Auslöschung des Bahndrehimpulses“, welche in vielen  $3d$ -Systemen auftritt, und als „orbital quenching“ bezeichnet wird [50, S.94 ff.]. Auch eine Erweiterung der Wellenfunktionen um den komplexen Phasenfaktor  $\exp^{i\alpha}$  ändert nichts an dieser Tatsache [50, S.95].

### Lineare Verbindungen

Der Jahn-Teller-Effekt tritt jedoch nur bei Verbindungen auf, in denen die Ionen, welche das magnetische Moment tragen, nicht-linear koordiniert sind [52]. Liegt hingegen eine axiale Koordination der magnetischen Ionen vor, wie beispielsweise im später besprochenen Fall der Eisenatome in  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  (siehe Abschnitt 2.4), so kann durch eine Verzerrung keine elektronische Energie gewonnen werden und der Jahn-Teller-Effekt bleibt aus. Damit wird die Aufhebung der Entartung verhindert und der orbitale Beitrag zum magnetischen Moment kann erhalten bleiben. Dies führt aufgrund des dennoch starken Einflusses des Kristallfeldes zu der hohen magnetischen Anisotropie in  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ , deren Auswirkungen im nachfolgenden Abschnitt genauer betrachtet werden. Experimentelle Hinweise dafür, dass eine lineare Koordination zu einem orbitalen Beitrag führen kann, wurden durch die Arbeiten zahlreicher Gruppen gesammelt [33, 34, 37, 38, 53–57] und konnten durch Ergebnisse der eigenen Arbeitsgruppe an mehreren Systemen weiter bestätigt werden [35, 36, 39, 40, 58, 59].

## 2.2 Magnetische Anisotropie

Dieser sowie der folgende Abschnitt orientieren sich an dem Buch von Gatteschi, Villain und Sessoli [42], welches einen detaillierten Überblick über die besprochenen Theorien gibt. Da diese Theorien für Einzelmolekülmagneten entwickelt wurden, in denen der orbitale Anteil des Bahndrehimpulses  $\mathbf{L}$  meist eine untergeordnete Rolle spielt, beschränkt sich der Drehimpuls in den folgenden Gleichungen auf  $\mathbf{S}$ . Grundsätzlich spricht für den Fall eines signifikanten orbitalen Beitrags zum magnetischen Moment nichts dagegen,  $\mathbf{S}$  durch  $\mathbf{J}$  zu ersetzen [60]. Jedoch konnte selbst nach ausgiebiger Recherche kein entsprechender Fall in der Literatur gefunden werden. Daher wird im Folgenden die Bezeichnung „Spin“ beziehungsweise  $S$  synonym für den Gesamtdrehimpuls  $J$  verwendet.

### 2.2.1 Das Doppelmuldenpotential

In einer strikt axialen Umgebung, wie sie in den folgenden Abschnitten betrachtet werden soll, kann die symmetriebedingte Einzelionen-Anisotropie in besonders einfacher Form dargestellt werden [42, S. 17]:

$$\mathcal{H}_{\text{An}} = DS_z^2, \quad (2.2.1)$$

wobei ein positiver Wert der Anisotropieenergie  $D$  einer magnetischen Anisotropie mit „leichter Ebene“ und  $D < 0$  einer „leichten Achse“ (Vorzugsorientierung der Magnetisierung entlang der z-Achse) entspricht.

Abbildung 2.4a zeigt den Verlauf der Energie  $E_m = DS_z^2$  als Funktion der Quantenzahl  $m$  für  $D < 0$ . Alternativ kann jeder Zustand über  $S$  und einen diskreten Wert des Winkels  $\theta$  gegenüber der leichten Anisotropie-Achse beschrieben werden. Die Beschreibung ist äquivalent zu einem quantenmechanischen Teilchen in einem Doppelmuldenpotential (Abbildung 2.4b). Die Eigenwerte des Hamiltonoperators (2.2.1) für die Zustände  $|m\rangle$  sind quantisiert mit  $E_m = Dm^2$  und den Eigenvektoren  $S_z|m\rangle = m|m\rangle$ , wobei  $m = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$ . Das heißt, es ergibt sich bereits ohne externes Magnetfeld eine Aufspaltung in  $2S + 1$  Zustände  $|m\rangle$ , das sogenannte „zero field splitting“ (ZFS). Ohne Magnetfeld sind die Niveaus mit  $\pm m$  entartet, wobei für negative

(positive) Werte des ZFS-Parameters  $D$  die Zustände mit größtem (kleinstem)  $|m|$  am energetisch günstigsten sind.

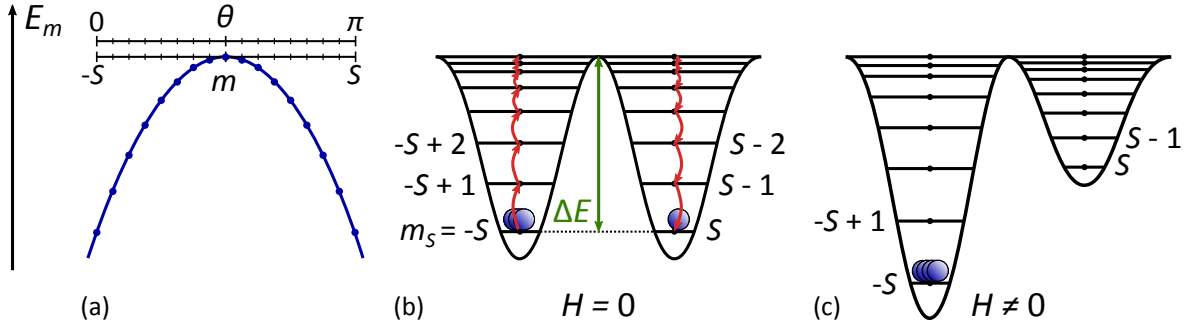


Abbildung 2.4: (a) Energieniveaus  $E_m$  eines Spins mit axialer Umgebung als Funktion der Quantenzahl  $m$  beziehungsweise des Winkels  $\theta$  gegenüber der leichten Achse für  $D < 0$ . (b) Darstellung als effektives Doppelmuldenpotential. Ohne angelegtes Magnetfeld streben die beiden Potentialtöpfe eine Gleichbesetzung an. Die Energiebarriere  $\Delta E$  wird durch schrittweise Absorption von Phononen (thermische Aktivierung) „überklettert“. (c) Ein externes Magnetfeld  $H$  erniedrigt die Energie des einen Potentialtopfes, während der andere erhöht wird.

## 2.2.2 Thermische Relaxation

Befindet sich die Magnetisierung eines Kristalls im Ungleichgewicht, so wird sie im Allgemeinen relaxieren, bis das thermische Gleichgewicht erreicht ist. Bei tiefen Temperaturen ist diese Relaxation langsam, da dem Spin die Möglichkeit fehlt, von einer Seite des Potential-Walls auf die andere zu gelangen. Mit zunehmender Temperatur kann das Spinsystem jedoch mehr und mehr Energie von Phononen absorbieren und dadurch die Potentialbarriere „überklettern“ (siehe Abbildung 2.4b). Dieser Prozess wird thermische Aktivierung genannt und zeigt ein Arrhenius-Verhalten für die Relaxationszeit  $\tau$ . Dieses resultiert aus einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit für die Besetzung der Zustände  $|m\rangle$ :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (2.2.2)$$

mit der Proportionalitäts-Konstante  $\tau_0$  und der Energiebarriere  $\Delta E$ . Aus  $\Delta E$  lässt sich für den einfachen Fall von Gleichung (2.2.1) ein Wert für  $D$  bestimmen. Dabei ist für ganzzahlige Spins  $\Delta E = |D|S^2$ , während für halbzahlige  $S$  gilt:  $\Delta E = |D|(S^2 - \frac{1}{4})$  [42, S. 163].

Neben diesem auch als Orbach-Prozess bezeichneten Relaxationspfad können weitere temperaturabhängige Prozesse auftreten, die ein nicht-exponentielles Verhalten der Relaxationszeit bezüglich der Temperatur verursachen (näheres hierzu in Kapitel 4.3).

### Präparation des Nicht-Gleichgewichts-Zustandes

Zur Beobachtung von Relaxationsprozessen muss das System zunächst in einem Nicht-Gleichgewichts-Zustand präpariert werden. Dazu kann ein äußeres Magnetfeld  $H_z$  entlang der z-Richtung (longitudinales Feld) angelegt werden. Der Hamiltonoperator für ein System mit axialer Symmetrie [Gleichung (2.2.1)] unter Einbeziehung der Zeemanenergie lautet dann:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{An}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = DS_z^2 + \mu_B g H_z S_z. \quad (2.2.3)$$

Das Magnetfeld erhöht die Energie der Zustände des einen Potentialtopfes, während der andere abgesenkt wird (siehe Abbildung 2.4c). Bei hinreichender Feldstärke und niedrigen Temperaturen ist nur der Zustand mit  $m = -S$  besetzt und die Magnetisierung erreicht den Sättigungswert. Wird das Feld entfernt, dann strebt das System wieder thermisches Gleichgewicht an, es relaxiert (Abbildung 2.4b).

### 2.2.3 Quantentunneln der Magnetisierung

Bei niedrigen Temperaturen ist eine Relaxation über die Energiebarriere hinweg kaum möglich, da nur wenige Phononen zur Verfügung stehen. Wie bereits erwähnt kann der Spin jedoch analog zu einem Teilchen im Doppelmuldenpotential betrachtet werden.

Überlappt die Wellenfunktion des Teilchens für  $m < 0$  (linke Seite in Abbildung 2.4) mit derjenigen für  $m > 0$  (rechte Seite), so muss dessen Zustand durch eine Superposition aus beiden Zuständen beschrieben werden. Daraus ergibt sich eine Tunnelwahrscheinlichkeit, die exponentiell von der Höhe der Barriere abhängt [61]. Um die Zustände mit verschiedenen Werten von  $S_z$  zu mischen, muss der Hamiltonoperator einen Term enthalten, der nicht mit  $S_z$  vertauscht. Als Beispiel soll folgender Hamiltonoperator betrachtet werden:

$$\mathcal{H} = DS_z^2 + \tilde{E}(S_x^2 - S_y^2) + \mu_B g H_z S_z. \quad (2.2.4)$$

Für  $\tilde{E} \neq 0$  und ganzzahlige  $S$  hebt der zweite Term die Entartung von  $|+m\rangle$  und  $|-m\rangle$  auf. Die erzeugte Anisotropie in der xy-Ebene wird auch als „transversale Anisotropie“ bezeichnet [61]. Für halbzahlige Werte von  $S$  bleibt die Entartung von  $|\pm m\rangle$  hingegen bestehen [62, 63]. Diese Eigenheit, die in der Literatur auch als „spin parity“ Effekt bekannt ist, kommt durch die destruktive Interferenz von Tunnelpfaden zustande und ist mit dem Kramers-Theorem verbunden, nach welchem bei halbzahligen Spins jeder Zustand mindestens zweifach entartet ist [61]. Dieser Effekt konnte erstmals von Wernsdorfer und Sessoli experimentell nachgewiesen werden [64–66]. Eine ausführliche Diskussion ist in [67] zu finden. Systeme mit halbzahligen Spins können daher eingesetzt werden, um möglichst hohe Relaxationszeiten zu erhalten [37].

Einen ähnlichen Effekt wie die transversale Anisotropie hat ein angelegtes transversales Magnetfeld  $H_x$  (senkrecht zur leichten Achse). Der Hamiltonoperator nimmt dann folgende Form an:

$$\mathcal{H} = DS_z^2 + \mu_B g H_z S_z + \mu_B g H_x S_x. \quad (2.2.5)$$

In diesem Fall erzeugt  $H_x$  einen Term proportional zu  $S_x$ , der nicht mit  $S_z$  vertauscht und dadurch ein Tunneln der Magnetisierung ermöglicht, indem alle Zustände mit  $\Delta m = \pm 1$  gemischt werden. Im Unterschied zu transversalen Termen, die von der Symmetrie erzeugt werden, hebt das Magnetfeld die Kramers-Entartung auf und ermöglicht so ein Tunneln der Magnetisierung [67].

Abbildung 2.5a zeigt die Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus  $E^m$  im longitudinalen Feld ohne transversale Anisotropie ( $\tilde{E} = 0$ ) und transversales Magnetfeld ( $H_x = 0$ ). An den Stellen mit

$$H_z^{mm'} = \frac{|D|}{g\mu_B}(m + m') \quad (2.2.6)$$

sind die Zustände  $|m\rangle$  und  $|m'\rangle$  entartet. Der transversale Term in Gleichung (2.2.4) beziehungsweise (2.2.5) hebt diese Entartung auf und erzeugt ein sogenanntes „Anti-crossing“ mit der Tunnelaufspaltung  $\Delta_T$  (Abbildung 2.5b). Die Wellenfunktion ist nun über beide Seiten des Potentialwalls delokalisiert, wodurch ein Quantentunneln der Magnetisierung (QTM) ermöglicht wird.

## Auswahlregeln

Ohne angelegtes transversales Magnetfeld ( $H_x = 0$ ) gibt die Kristallsymmetrie Auswahlregeln für das Tunneln der Magnetisierung vor. So sind nur Übergänge erlaubt,



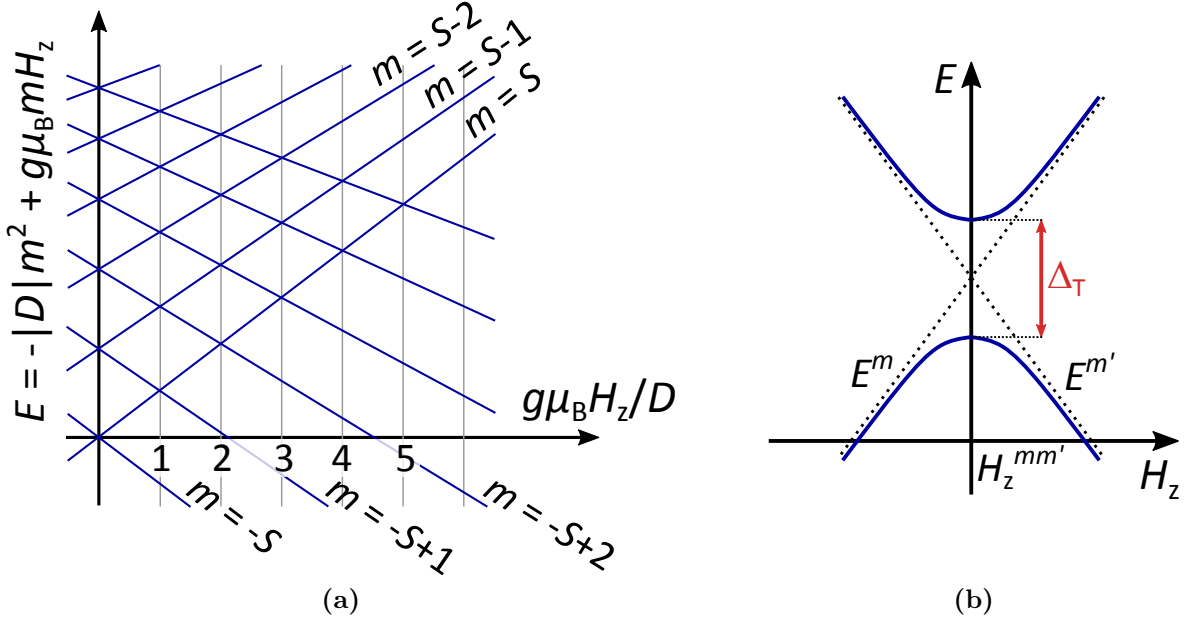


Abbildung 2.5: (a) Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus  $E^m$  in Abwesenheit transversaler Terme ( $E = H_x = 0$ ). An den Kreuzungspunkten  $H_z = H_z^{mm'}$  sind die Zustände  $|m\rangle$  und  $|m'\rangle$  entartet. (b) Verhalten zweier Energieeigenwerte  $E^m$  und  $E^{m'}$  in der Nähe eines Kreuzungspunktes, an dem die Werte für  $\vec{E} = H_x = 0$  entartet wären. Durch den transversalen Term  $H_x$  beziehungsweise  $\vec{E}$  wird ein Anticrossing mit der Tunnelaufspaltung  $\Delta_T$  erzeugt. Abbildung in Anlehnung an [42, S. 183, 185].

bei denen die Änderung des Spins  $|\Delta m| = |m - m'|$  mit der Ordnung der Spin-Leiteroperatoren  $S_+$  und  $S_-$  im Hamiltonoperator übereinstimmt [42, 68]. Daher sind beispielsweise bei  $C_3$ -Symmetrie nur Übergänge mit  $|\Delta m| = 3n$  ( $n$  ganzzahlig) erlaubt. Experimentell sind diese Auswahlregeln jedoch meist nicht erfüllt, so dass auch weitere Übergänge beobachtet werden. Einen möglicher Grund dafür stellt eine intrinsische Unordnung dar. Wird die lokale Symmetrie zum Beispiel durch Defekte verringert, so werden durch Anlegen eines longitudinalen Magnetfeldes auch transversale Feldkomponenten induziert [68]. Ebenso können Dipol- und Hyperfein-Wechselwirkungen interne Felder erzeugen, für deren transversale Komponente die Auswahlregeln keine Gültigkeit haben (siehe unten) [68, 69].

Ein grundlegender Unterschied zur (symmetriebedingten) transversalen Anisotropie des Systems ergibt sich beim Anlegen eines externen transversalen Magnetfeldes  $H_x \neq 0$  [Gleichung (2.2.5)]. Da hier der Term  $\mu_B g H_x S_x = \frac{1}{2} \mu_B g H_x (S_+ + S_-)$  zur Ausbildung der Tunnelaufspaltung führt, sind in diesem Fall *alle* Übergänge mit  $\Delta m = \pm 1$  er-

laubt [68–70]. Mit der Stärke von  $H_x$  nimmt die Tunnelaufspaltung zu, so dass bei hinreichend hoher Feldstärke das Tunneln beobachtbar wird [68].

## Beobachtung im Experiment

Experimentell lässt sich das Quantentunneln der Magnetisierung in isothermen Magnetisierungskurven direkt beobachten (siehe Abbildung 2.6a). Die Magnetisierung zeigt hier einen sprunghaften Anstieg/ Abfall an den Stellen mit  $H = H_z^{mm'}$ , der zuerst an  $Mn_{12}$  gesehen werden konnte [5, 8, 9]. Die Relaxationsrate ist bei  $H_z = 0$  durch den Tunneleffekt stark erhöht (vergleiche Abbildung 2.7a). Bei tiefen Temperaturen findet Tunneln nur aus dem (Feld-abhängigen) Grundzustand statt, da nur dieser ausreichend thermisch besetzt ist (Pfad QTM in Abbildung 2.7). Wird die Temperatur erhöht, so kann das System zunächst in einen höheren Zustand angeregt werden – bei dem die Energiebarriere schmaler ist – aus dem dann das Tunneln der Magnetisierung erfolgt. Dieser Prozess wird als „thermisch aktiviertes Tunneln“ bezeichnet (Pfad TAT in Abbildung 2.7). Für  $H_z \neq 0$  (Abbildung 2.7b) nimmt die Energiebarriere zwar ab, die Entartung der Energieniveaus wird jedoch zunächst aufgehoben, wodurch die Tunnelrate und damit auch die Relaxationsrate abnimmt. Bei weiterer Erhöhung von  $H_z$  kommt es zur Entartung der nächsthöheren Energieniveaus bei  $H_T = H_z^{mm'}$  und die Relaxation wird wieder beschleunigt (Abbildung 2.7c). Diese Oszillationen der Relaxationsrate mit der Stärke des longitudinalen Magnetfeldes (Abbildung 2.6b) wurden zuerst durch Messungen der AC-Suszeptibilität bei hohen Temperaturen [7], sowie durch DC-Relaxationsexperimente bei tiefen Temperaturen [71] an  $Mn_{12}$  gezeigt.

### 2.2.4 Landau-Zener-Stückelberg Übergang

Aus der Höhe der Sprünge in den isothermen Magnetisierungskurven  $\delta M$  (vergleiche Abschnitt 2.2.3) lässt sich die Tunnelaufspaltung, welche zur jeweiligen Resonanz gehört, abschätzen [42]. Die Theorie zur Beschreibung dieses Übergangs wurde unabhängig von Landau [73], Zener [74] und Stückelberg [75] aufgestellt. Hier soll nur das Ergebnis dieser sehr umfangreichen Rechnung gegeben und auf die tatsächliche Bestimmung der Tunnelaufspaltung aus dem Experiment eingegangen werden. Eine genaue Herleitung findet sich beispielsweise in dem Buch von Gatteschi, Villain und Sessoli [42, S. 343 ff.] oder in den Originalarbeiten von Landau, Zener und Stückelberg.

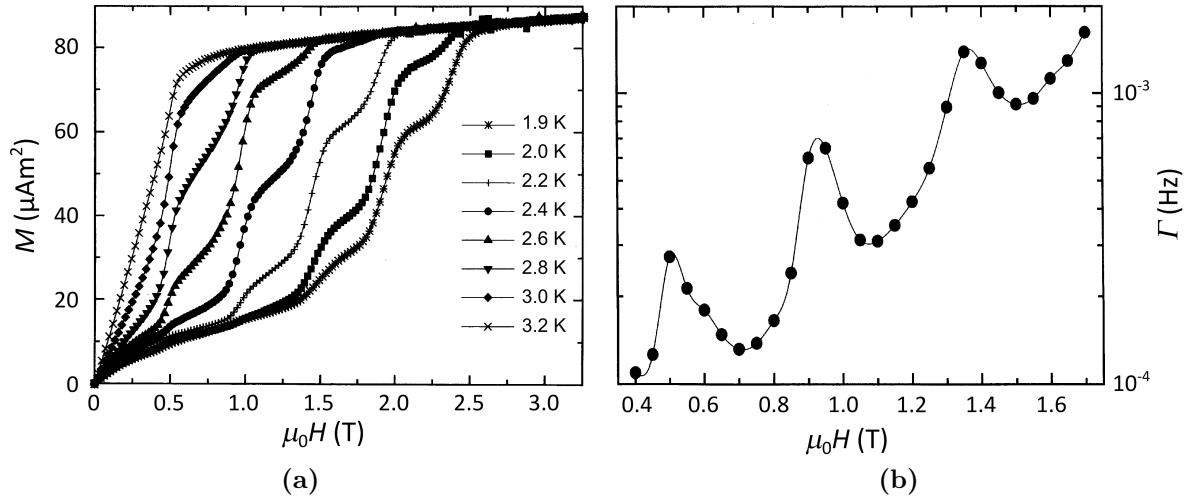


Abbildung 2.6: (a) Feldabhängige Magnetisierung von Mn<sub>12</sub>-Acetat mit Feld entlang der kristallographischen c-Achse nach Abkühlen in  $H = 0$  auf die angegebenen Temperaturen. Die Sprünge in den  $M(H)$ -Kurven werden durch ein Tunneln der Magnetisierung verursacht. (b) Relaxationsrate  $\Gamma$  einer Probe aus Mn<sub>12</sub>-Acetat als Funktion des angelegten Feldes bei  $T = 2.2$  K. An den Resonanzfeldern ist die Relaxationsrate stark erhöht. Abbildung nach [72].

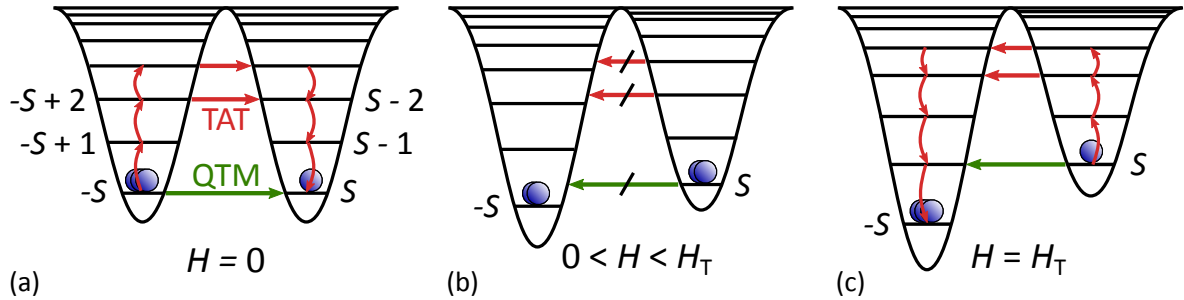


Abbildung 2.7: Veranschaulichung der Vorgänge beim Tunneln der Magnetisierung. (a) Ohne Magnetfeld ( $H = 0$ ) kommt es bei tiefen Temperaturen nur zum Tunneln aus dem Grundzustand (QTM). Sind die Energieniveaus entartet so kann bei höheren Temperaturen auch aus thermisch angeregten Zuständen getunnelt werden (TAT). Die zusätzlichen Pfade beschleunigen die Relaxation. (b) Für  $H \neq 0$  wird die Entartung der Energieniveaus aufgehoben, die Relaxationsrate sinkt. (c) Bei bestimmten Werten des Magnetfeldes ( $H = H_T$ ) kommt es erneut zur Entartung von Energieniveaus, wodurch die Tunnelbedingung wieder erfüllt wird.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Spin-Flip (Übergang vom Zustand  $|m\rangle$  zu  $|m'\rangle$ ) beim Durchfahren der Resonanz ist gegeben durch [76]:

$$\delta P = 1 - \exp\left(-\frac{\pi \Delta_{mm'}^2}{2\hbar g \mu_B |m - m'| \mu_0 dH_z/dt}\right) \quad (2.2.7)$$

Bei bekannter Sweep-Rate  $dH_z/dt$  lässt sich die Tunnelaufspaltung  $\Delta_{mm'}$  für die jeweilige Resonanz mittels Gleichung (2.2.7) daher direkt bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit  $\delta P$  ist mit der Magnetisierungsänderung beim Durchfahren der Resonanz wie folgt verknüpft [77]:

$$\delta P = \frac{M_{\text{vor}} - M_{\text{nach}}}{M_{\text{vor}} - M_{\text{eq}}}, \quad (2.2.8)$$

wobei  $M_{\text{vor}}$  und  $M_{\text{nach}}$  die Magnetisierung vor beziehungsweise nach dem Sprung und  $M_{\text{eq}}$  die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht bei der jeweiligen Feldstärke beschreibt.

Gleichung (2.2.7) ist streng genommen nur exakt für vollkommen isolierte Spins. Abweichungen der Wahrscheinlichkeit lassen daher auf Kristalldefekte schließen, die eine Verteilung der Tunnelaufspaltungen verursachen. Das experimentelle Ergebnis wird dann durch den Mittelwert der Tunnelaufspaltungen bestimmt [70, 78].

Die zweite Möglichkeit, welche eine von Gleichung (2.2.7) abweichende Wahrscheinlichkeit zur Folge hat, ist eine zu geringe Rate  $dH/dt$ , mit welcher das Magnetfeld gefahren wird (Sweep-rate). Dadurch kann die Wechselwirkung der Spins mit anderen elektronischen und Kernspins innerhalb der Zeitskala des Experiments nicht mehr vernachlässigt werden [65, 77] (siehe Abschnitt 2.3). Die interne Sweep-rate, welche jedes einzelne Molekül/ Ion erfährt, ist dann nicht mehr proportional zur externen Sweep-rate des Magnetfeldes. Experimentell beobachten lässt sich dies durch eine Abhängigkeit der berechneten Tunnelaufspaltung von der Rate der Feldänderung.

## 2.3 Kopplung der Spins an die Umgebung

In diesem Kapitel wird nun der Fall einer realistischen Beschreibung des Spins bei niedrigen Temperaturen betrachtet. Dieser wird im Allgemeinen immer mit seiner Umgebung, also anderen elektronischen und nuklearen Spins, wechselwirken. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass bereits ein Nichtgleichgewichts-Zustand vorliegt, der beispielsweise durch das Anlegen eines Magnetfeldes  $H_z$  erzeugt wurde.

### 2.3.1 Wechselwirkung und Dekohärenz

Ein idealer Spin vollführt im konstanten Magnetfeld  $H = H_T$  eine periodische Oszillation zwischen dem linken und rechten Potentialtopf. Dabei bleibt die Phase  $\Delta_T/\hbar t$  erhalten und der Tunnelvorgang wird als „kohärent“ bezeichnet. Im Gegensatz dazu geht die Phaseninformation bei Wechselwirkung des Spin mit der Umgebung verloren [42, S. 225]. Dementsprechend kann der Spin nicht mehr über eine Wellenfunktion beschrieben werden. Dieses als „Dekohärenz“ [79] bezeichnete Phänomen führt zur Relaxation, das heißt einer stochastischen Entwicklung hin zum thermodynamischen Gleichgewicht. Bei niedrigen Temperaturen ist die Absorption von Phononen vernachlässigbar, jedoch führt die Emission von Phononen zur endlichen Lebensdauer des angeregten Zustands nach dem Tunneln. Diese Betrachtung gilt für den Fall  $H_z = H_z^{mm'} \neq 0$ . Für  $H_z \approx 0$  und tiefe Temperaturen können Phononen nach einem Tunnelvorgang weder absorbiert noch emittiert werden, da sich das System bereits im Grundzustand befindet. Phononen haben in diesem Fall keinen Einfluss auf die Entwicklung des Spins. Als Ursache für Dekohärenz und damit Relaxation kommt hier also hauptsächlich die Wechselwirkung mit anderen elektronischen (Dipolwechselwirkung) und nuklearen Spins (Hyperfeinwechselwirkung) in Frage [42, S. 226].

### 2.3.2 Modellierung der Wechselwirkungen als lokales Feld

Diese Wechselwirkungen können als ein lokales, zeitabhängiges Feld  $\mathbf{H}^{\text{loc}}(t)$  beschrieben werden, welchem jeder Spin ausgesetzt ist. Damit ergibt sich das gesamte lokale Feld als Überlagerung von  $\mathbf{H}^{\text{loc}}(t)$  mit dem externen Feld  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ , das heißt  $\mathbf{H}_{\text{ges}}(t) = \mathbf{H}_{\text{ext}} + \mathbf{H}^{\text{loc}}(t)$  [42, S. 226f].

Da das Tunneln nur an Kreuzungspunkten der Energieniveaus stattfindet, muss die Tunnelbedingung (2.2.6) um dieses interne lokale Feld erweitert werden. Tatsächlich findet der Übergang von  $|m\rangle$  nach  $|m'\rangle$  nicht nur bei einem exakten Feld  $H_z^{mm'}$ , sondern innerhalb eines Intervalls statt, dessen Breite durch Gleichung (2.3.1) gegeben ist [42, S. 193]:

$$2\delta H^{mm'} \approx 2\hbar\omega_T^{mm'}/(g\mu_B S). \quad (2.3.1)$$

Die Größe  $\omega_T^{mm'} = \Delta_T^{mm'}/(2\hbar)$  wird als Tunnelfrequenz bezeichnet. Damit lautet die Tunnelbedingung für einen realen Spin (für  $\mathbf{H}_{\text{ext}} = H_{\text{ext},z}\mathbf{e}_z$ ):

$$H_z^{mm'} - \delta H^{mm'} < H_{\text{ext},z} + H_z^{\text{loc}}(t) < H_z^{mm'} + \delta H^{mm'}. \quad (2.3.2)$$

Gleichung (2.3.2) stellt also eine Art Fenster dar, innerhalb dessen ein Quantentunneln möglich ist. Abbildung 2.8 zeigt schematisch einen Fall, in dem für einen kleinen Anteil der Spins diese Tunnelbedingung erfüllt ist.

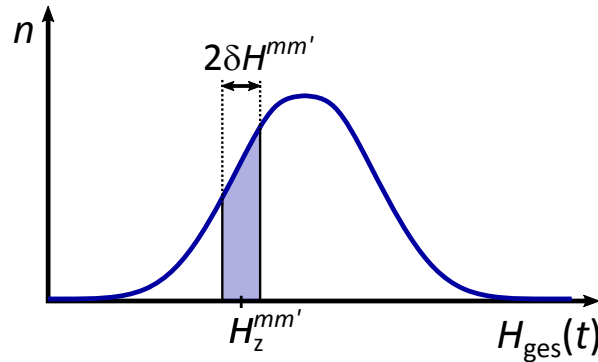


Abbildung 2.8: Anteil an Spins, die einem lokalen Feld  $H_{\text{ges},z}(t) = H_{\text{ext},z} + H_z^{\text{loc}}(t)$  ausgesetzt sind. Die Breite der Feldverteilung  $2\delta H^{mm'}$  nimmt mit der Zeit wie im Text beschrieben zu. Der blau gefüllte Bereich markiert das Feldintervall um  $H_z^{mm'}$  innerhalb dessen ein Quantentunneln der Spins stattfinden kann. Abbildung in Anlehnung an [42, S. 241].

Die zeitliche Entwicklung des lokalen Feldes  $H_z^{\text{loc}}(t)$  spielt dabei eine zentrale Rolle, da für ein zeitlich konstantes lokales Feld nur die wenigen Spins, für die Gleichung (2.3.2) zu Beginn der Relaxation erfüllt ist, tunneln könnten [80]. Die Zeitabhängigkeit kommt dadurch zustande, dass sich die beiden Wechselwirkungen (elektronisch und nuklear) ebenfalls während des Relaxationsvorgangs verändern [48]. Diese zeitliche Entwicklung führt zu einer nicht-exponentiellen Änderung der Magnetisierung aufgrund des Tunnelprozesses [81–83]. Die Vorgänge während des Tunnelvorgangs, die von Prokof'ev und Stamp [80, 81] theoretisch hergeleitet wurden, sollen hier kurz zusammengefasst werden [81, 84]:

Schnell fluktuierende Hyperfeinfelder bringen die Atome in Resonanz und ermöglichen ein Tunneln der Magnetisierung. Die Dipolfelder getunnelter Spins können die Entartung der Energieniveaus wieder aufheben und damit die Tunnelbedingung für viele benachbarte Atome zerstören (vergleiche Abbildung 2.9). Die Variation der Dipolfelder über das Volumen der Probe hinweg bringt jedoch andere Spins wieder in Resonanz, wodurch eine kontinuierliche Relaxation ermöglicht wird.

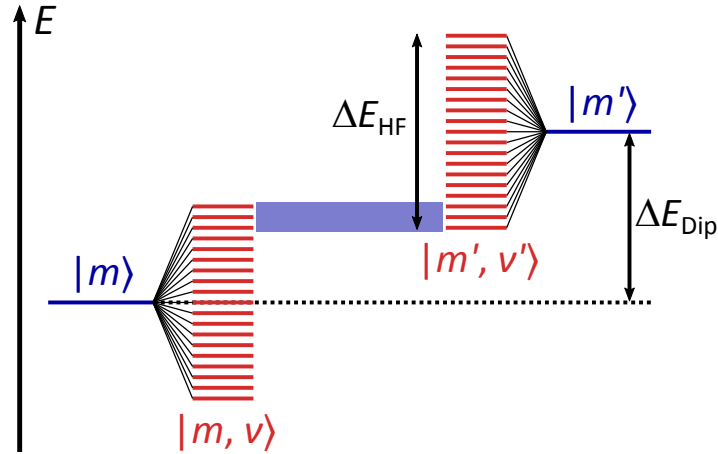


Abbildung 2.9: Die Energie der elektronischen Zustände  $|m\rangle$  und  $|m'\rangle$  wird durch interne Dipolfelder verändert (Aufspaltung  $\Delta E_{\text{dip}}$ ) und damit das Tunneln unterbunden. Die Hyperfeinaufspaltung in die Zustände  $|m, \nu\rangle$  und  $|m', \nu'\rangle$  erzeugt effektiv zwei Bänder (Breite  $\Delta E_{\text{HF}}$ ) mit deutlich erhöhter Breite im Vergleich zur natürlichen Linienbreite der Zustände. Hierdurch wird die Tunnelbedingung wieder hergestellt, sofern die Bänder teilweise überlappen (blau markierter Bereich). Abbildung in Anlehnung an [42, S. 235] und [61].

Für kurze Zeiten zeigt die Magnetisierung daher eine schnelle, wurzelförmige Zeitentwicklung [61, 84]:

$$M(t, H) = M_{\text{in}} + (M_{\text{eq}}(H) - M_{\text{in}}) \left( \frac{t}{\tau_{\text{sqr}}(H)} \right)^{1/2}, \quad (2.3.3)$$

mit der Relaxationszeit  $\tau_{\text{sqr}}$ , der Magnetisierung vor dem Relaxationsvorgang ( $t = 0$ )  $M_{\text{in}}$ , sowie dem Wert im thermischen Gleichgewicht ( $t \rightarrow \infty$ )  $M_{\text{eq}}$ .

## 2.4 Der Einzelionenmagnet $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$

### 2.4.1 Kristallstruktur und Valenz der Fe-Ionen

Die erste erfolgreiche Synthese von  $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$  gelang bereits 1949 durch Sachsze und Juza [85], welche Lithiumionen in  $\text{Li}_3\text{N}$  durch Cobalt, Nickel und Kupfer substituierten. Erst 1999 konnte jedoch von Klatyk und Kniep erstmals  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  synthetisiert werden [86], eine Verbindung, die Sachsze und Juza noch für unmöglich erachteten [85]. Das System kristallisiert, ebenso wie  $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$  ( $T = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ), in der hexagonalen  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{N}$ -Struktur mit der Raumgruppe  $P6/mmm$  (# 191) [87, 88] (Abbildung 2.10). Diese

besteht aus abwechselnden Schichten von  $(\text{Li}_2\text{N})$  und Li, die senkrecht zur  $c$ -Achse stehen. Die Gitterparameter bei Raumtemperatur für  $x = 0$  sind  $a = 3.6455 \text{ \AA}$  und  $c = 3.8728 \text{ \AA}$  [89].

Bei Substitution von Lithium durch Fe-Atome besetzen diese nur die Li-1*b* Wyckoff-Lage (zwischen den Schichten) [86], woraus sich eine lineare Koordination von Eisen zwischen zwei Stickstoff-Ionen, parallel zur  $c$ -Achse, ergibt (vergleiche Abbildung 2.10). Für  $x = 0$  ist die Distanz zwischen Li-1*b* und N  $1.94 \text{ \AA}$ , wohingegen die übernächsten Nachbarn  $2.86 \text{ \AA}$  entfernt sind [89]. Der Abstand (Li, Fe)–N nimmt mit zunehmender Fe-Konzentration sogar noch weiter ab [85, 86], was beispielsweise für  $x = 0.25$  zu einer Abnahme des Gitterparameters  $c$  um  $1.7\%$  führt [40]. Die Fe-Atome sind also stark an die umgebenden Stickstoffatome gebunden, innerhalb der (Li, Fe)-Ebene ist die Bindung jedoch nur schwach [90].

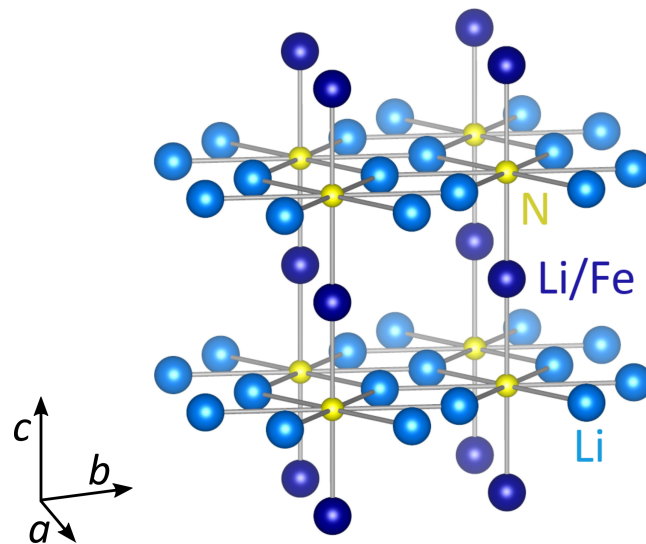


Abbildung 2.10: Hexagonale Kristallstruktur von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  (Raumgruppe  $P6/mmm$ , # 191). Die Fe-Ionen besetzen nur die Wyckoff-Lage Li-1*b* und bilden damit eine lineare Struktur zwischen zwei N-Ionen.

Die bereits 1949 aufgestellte Vermutung, dass die Übergangsmetalle in der Verbindung  $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$  als einwertige Ionen vorliegen [85], konnte für  $T = \text{Cu, Ni, Mn}$  und Fe durch Röntgenabsorptions-Spektroskopie weiter bekräftigt werden [91, 92]. Auch theoretische Beschreibungen der magnetischen Eigenschaften von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mittels DFT-Rechnungen [38, 90, 93] sowie durch ein analytisches Verfahren [94] lassen darauf schließen, dass Fe als einfach positiv geladenes Ion vorliegt.



Die Valenz wird jedoch kontrovers diskutiert. So wurden, abhängig von der Synthesemethode, bis zu 3 % Li-Vakanzen in undotiertem  $\text{Li}_3\text{N}$  beobachtet, die innerhalb der  $(\text{Li}_2\text{N})$ -Ebenen statistisch verteilt sind [95–97]. Eine Substitution durch Übergangsmetalle reduziert zudem die Bildungsenergie für Li-Vakanzen [98]. Basierend auf Neutronen- und Röntgenstreuung an  $\text{Li}_{3-x-y}\text{T}_x\text{N}$  (mit  $T = \text{Ni, Cu, Co}$ ) wurden 43 % ( $y = 0.85$ ,  $x = 0.79$ ), 16 % ( $y = 0.32$ ,  $x = 0.40$ ) und 24 % ( $y = 0.48$ ,  $x = 0.53$ ) Vakanzen berichtet [96, 99]. Zur Wahrung der Ladungsneutralität liegen die Metallionen in der Nachbarschaft einer Vakanz dann im  $T^{2+}$  Zustand vor [100, 101]. Für  $T = \text{Fe}$  konnte dieser bislang jedoch nicht nachgewiesen werden.

### 2.4.2 Magnetismus in $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, kann  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  als Einzelionenmagnet (SIM) beschrieben werden. Die theoretische Beschreibung des Systems ist allerdings deutlich komplexer als im Fall sämtlicher Molekularmagnete, da der magnetische Grundzustand aufgrund des orbitalen Anteils zum magnetischen Moment nicht mehr als Spin-Only Zustand betrachtet werden kann. Die meisten Erkenntnisse basieren daher auf phänomenologischen Beobachtungen. Die theoretische Beschreibung beschränkt sich auf wenige Arbeiten, in welchen vor allem die starke magnetische Anisotropie von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  erklärt wird. Im Folgenden soll kurz auf einige zentrale Ergebnisse der entsprechenden Veröffentlichungen eingegangen werden.

Mößbauer-Experimente von Klatyk *et al.* an  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit  $x = 16\%$  und  $x = 21\%$  zeigten erstmals riesige magnetische Hyperfeinfelder von bis zu  $\mu_0 H_{\text{int}} \approx 70\text{ T}$  und damit das zum damaligen Zeitpunkt größte lokale magnetische Moment in einer eisenhaltigen Verbindung [38]. Höhere Werte wurden lediglich in einer aktuelleren Arbeit an dem System  $\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2$  gemessen, in welchem die Eisen-Ionen im Oxidationszustand  $\text{Fe}^{2+}$  vorliegen [56]. Außerdem konnten hohe magnetische Momente von bis zu  $5.0 \mu_{\text{B}}$  pro Fe-Ion [38] gemessen werden, die den Spin-Only Anteil weit übersteigen.

DFT-Rechnungen mit lokaler Dichtenäherung zeigten, dass es zu einer ungewöhnlichen Aufspaltung durch das Kristallfeld kommt, die in Abbildung 2.11 illustriert ist und im Folgenden näher erläutert wird [38, 90]: Das axiale Kristallfeld spaltet die fünf  $3d$ -Orbitale der Fe-Ionen in die zwei Dubletts  $D1$  ( $d_{xz}, d_{yz}$ ) (beinhaltet die Zustände  $|m_L = 1\rangle$  und  $|m_L = -1\rangle$ ) und  $D2$  ( $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ ) ( $|m_L = 2\rangle, |m_L = -2\rangle$ ), sowie ein

Singulett  $S$  ( $d_{z^2}$ ,  $|m_L = 0\rangle$ ) auf. Während für die erwartete  $3d^7$ -Konfiguration, entsprechend  $\text{Fe}^{1+}$ , die Majoritätsspin-Elektronen auf alle fünf  $3d$ -Orbitale verteilt sind, hängt die Besetzung für die Elektronen mit Minoritätsspin von der energetischen Reihenfolge dieser Orbitale ab. Durch die lineare, zweifache Koordination von Fe durch N-Ionen kommt es zu einem Überlapp des  $d_{z^2}$ -Orbitals mit den  $p_z$ -Orbitalen der Stickstoffionen. Die klassische Kristallfeldtheorie würde daher vorhersagen, dass der Singulett-Zustand die höchste Energie hat. Aufgrund einer starken Hybridisierung der  $3d_{z^2}$ - mit den  $4s$ -Orbitalen der Eisenionen kommt es jedoch, laut der DFT-Rechnung, zu einer drastischen Absenkung der Energie des  $3d_{z^2}$ -Orbitals. Daraus folgt das in Abbildung 2.11 gezeigte Niveauschema, in dem für die Minoritätsspins das Singulett  $S$  die niedrigste und das Dublett  $D1$  die höchste Energie hat und damit nicht besetzt ist, während das Dublett  $D2$  von der Fermienergie gekreuzt wird. Ein ähnlicher Effekt konnte bereits in Dihalogeniden mit linearer Koordination der  $3d$ -Übergangsmetalle [102] und später in einem mononuklearen SMM beobachtet werden, in dem die magnetischen Zentren – analog zu  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  – aus linear koordinierten  $\text{Fe}^{1+}$ -Ionen bestehen [33].

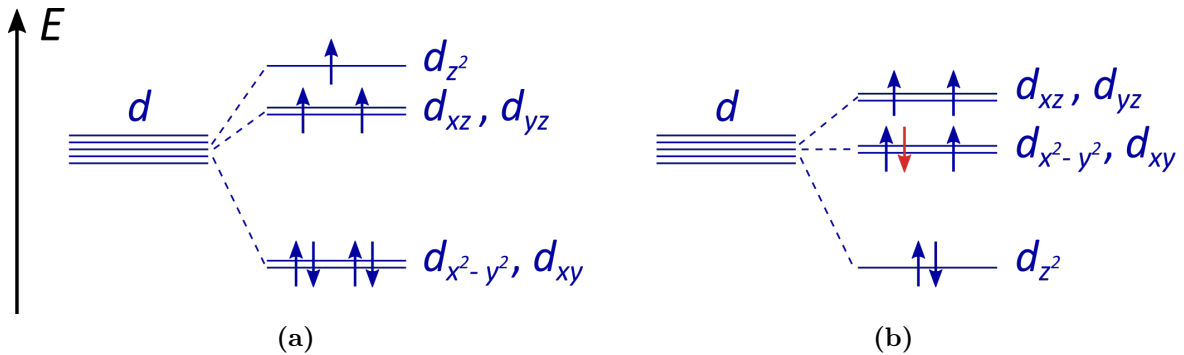


Abbildung 2.11: (a) Aufspaltung nach Argumenten der klassischen Kristallfeldtheorie. (b) Der tatsächliche Fall erzeugt einen orbital entarteten Zustand für die Elektronen mit Minoritätsspin im Dublett ( $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ ) (rot markiert) und ermöglicht damit die Ausbildung eines orbitalen Momentes. Abbildung in Anlehnung an [103].

Der Mangel an Bindungspartnern in der  $(001)$ -Ebene bedingt eine starke Lokalisierung der Zustände ( $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ ) und der Peak in der entsprechenden Zustandsdichte ist sehr schmal (Halbwertsbreite  $< 50$  meV) [38,90,103]. Daher reicht die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung aus, um diesen Peak aufzuspalten. Die Energie der Zustände mit  $m_L = +2$  wird abgesenkt während die Niveaus mit  $m_L = -2$  angehoben werden, wodurch deren Besetzung abnimmt [90,94]. Auf diese Weise entsteht das beobachtete große orbitale

Moment. Dieses wird durch die Berücksichtigung von intra-atomaren elektronischen Korrelationen noch weiter erhöht.

Berechnungen der Gesamtenergie entlang der kristallographischen  $a$ - und  $c$ -Achse sagten außerdem eine Magnetisierung mit leichter Achse entlang  $c$  und eine für  $3d$ -Elemente extrem hohe Anisotropie von 24 meV (für  $x = 0.17$ ) voraus [38,90]. Die magnetische Anisotropie-Energie wird praktisch allein von der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung bestimmt [93, 94]. In weiteren Arbeiten, basierend auf lokaler Dichtenäherung [93], einer analytischen Methode unter Verwendung von Green's Funktionen [94], sowie Quantenchemie-Rechnungen [104] wurden ähnliche Werte für die magnetische Anisotropie vorhergesagt. Der elektronische Grundzustand in diesen Rechnungen zeigt ein maximales orbitales Moment von  $L = 2$ , der Gesamtspin beträgt  $S = 3/2$  [38,90]. Die Spin-Bahn-Kopplung spaltet den Grundzustand in vier Dubletts auf, die am besten durch die Quantenzahl  $m_J$  beschrieben werden, das heißt  $m_J = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2$  und  $\pm 1/2$  [33,104]. Durch die Anisotropie mit leichter Achse haben die Zustände mit größtem  $|m_J|$  die niedrigste Energie. Xu *et al.* berechneten die Energien der Dubletts durch Quantenchemie-Rechnungen zu 0, 30, 62 und 96 meV [104]. Die nahezu äquidistante Aufspaltung stimmt sehr gut mit dem Energieabstand überein, welcher in dem analogen linearen Fe(I)-Komplex gefunden wurde [33], was die Ähnlichkeit beider Systeme verdeutlicht, und beträgt etwa  $\frac{2}{3}\zeta$  – wobei  $\zeta$  die Spin-Bahn-Kopplungskonstante für ein freies  $\text{Fe}^{1+}$ -Ion ist [105].

Die extreme magnetische Anisotropie konnte experimentell durch Messungen der Magnetisierung von Einkristallen bestätigt werden [35]. In diesen Experimenten zeigte sich außerdem eine starke magnetische Hysterese, die bei einer Temperatur von 2 K mehr als 11 T beträgt. Noch wesentlicher im Hinblick auf die vorliegende Arbeit ist jedoch die Tatsache, dass sich im Rahmen dieser Experimente der Einzelionen-Magnetismus von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  angedeutet hat: Die Hysterese und die „spontane Magnetisierung“ werden entgegen bisheriger Meinung [38, 90] nicht durch eine kollektive ferromagnetische Ordnung, sondern durch die extreme magnetische Anisotropie der einzelnen Fe-Ionen verursacht [35]. Des weiteren konnten für niedrige Fe-Konzentrationen ( $x \approx 0.3\%$ ) ausgeprägte Stufen in den Magnetisierungskurven, eine Abhängigkeit der Magnetisierung von der Geschwindigkeit der Feldänderung, sowie eine temperaturunabhängige magnetische Relaxation beobachtet werden. Dies alles deutet auf ein makroskopisches Quantentunneln der Magnetisierung hin. Weiterhin zeigte sich hier bereits der über-

raschend starke Einfluss kleiner Magnetfelder auf die Relaxation der Magnetisierung, welcher in vorliegender Arbeit ausführlich untersucht wurde.

## 2.5 Experimentelle Methoden

Die Messungen der Magnetisierung wurden an einem „Magnetic Property Measurement System“ (MPMS3) der Firma Quantum Design durchgeführt. Dieses ist mit einer AC-Option zur Messung im magnetischen Wechselfeld ausgestattet und ermöglicht Messungen bei Temperaturen von 2–400 K und magnetischen Feldstärken bis 7 T. Die verschiedenen Messungen werden in Kapitel 4 genauer erläutert. Technische Details sowie weiterführende Informationen zu den verwendeten Messmodi sind ausführlich in der Bedienungsanleitung [106] beschrieben. Hier soll neben einer Beschreibung der im vorliegenden Fall essentiellen Korrektur des magnetischen Hintergrundes vor allem auf das remanente Feld der supraleitenden Magnetspule genauer eingegangen werden, da dieses für die vorliegende Arbeit von entscheidender Bedeutung ist. Des Weiteren wird eine Modifikation des MPMS3 vorgestellt, die eine Messung der Magnetisierung unter dem Einfluss eines externen transversalen Magnetfeldes erlaubt.

### Korrektur des magnetischen Hintergrundes

Die erhaltenen Magnetisierungsdaten wurden um das diamagnetische Signal des Probenhalters korrigiert: Um eine Verdrehung der Probe beim Durchfahren des Magnetfeldes aufgrund der hohen Anisotropie von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  zu verhindern, wurden die gemessenen Einkristalle in einem Strohhalm zwischen zwei Torlon-Scheiben eingeklemmt. Dieser Aufbau wurde ohne Probe nachgebildet und separat in identischer Weise gemessen. Für die Messungen der Magnetisierung als Funktion der Temperatur  $M(T)$  (Abschnitt 4.1), sowie des Feldes  $M(H)$  (Abschnitt 4.2) und für das in Abschnitt 4.3 eingeführte FC-Verfahren zur Messung der zeitabhängigen Magnetisierung wurde das ermittelte magnetische Moment des Probenhalters direkt abgezogen. Für den in Abschnitt 4.4 besprochenen Fall der ZFC-Methode zur Messung der Zeitabhängigkeit der Magnetisierung (Messung in kleinen Magnetfeldern, ausgehend von  $H = 0$ ) sind die gemessenen Signale des Probenhalters und der Probe sehr klein. Daher wurde hier zunächst das Rohsignal der (DC-)Messung (Gleichstrom) des Probenhalters von dem der Probe abgezogen. Anschließend wurden die erhaltenen Daten an die Dipolfunkti-

on des SQUID-Magnetometers angepasst. Hierzu wurde die in der eigenen Arbeitsgruppe von Maximilian Seidler entwickelte Software [107] verwendet. Zum Schluss wurde in allen Fällen der diamagnetische Anteil des  $\text{Li}_3\text{N}$ -Wirtsmaterials unter Verwendung folgender Werte abgezogen:  $\chi_{\text{mol}}(\text{Li}^{1+}) = -8.8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3/\text{mol}$  [108] und  $\chi_{\text{mol}}(\text{N}^{3-}) = -1,36 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$  [109].

### Remanentes Feld der supraleitenden Magnetspule

Im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, dass das remanente Feld der supraleitenden Magnetspule des MPMS3 einen extremen Einfluss auf die magnetischen Relaxationszeiten der untersuchten Verbindungen haben kann. Das remanente Feld kann weitestgehend minimiert werden, indem der Magnet oszillierend auf  $H = 0$  gefahren wird. Soll jedoch die Relaxation der Magnetisierung im Nullfeld, ausgehend vom gesättigten Zustand ( $H = 7 \text{ T}$ ) untersucht werden, steht diese Möglichkeit nicht zur Verfügung. Die Abweichung des angezeigten magnetischen Feldes vom tatsächlichen Feld an der Probe kann in diesem Fall bis zu 40 Gauss betragen, und erreicht ihr Maximum bei nominell  $H = 0$  [106]. Das remanente Feld ist für jeden Magneten individuell, bleibt jedoch reproduzierbar und kann daher durch entsprechende Wahl des nominellen Wertes kompensiert werden. Zur Ermittlung dieses Wertes wurde die Temperaturabhängigkeit eines supraleitenden, zylinderförmigen Indium-Standards von Quantum Design (99.999 %, The Indium Corporation of America) herangezogen (siehe Abb. 2.12). Vor der Messung wurde der Magnet identisch zu den FC-Messungen (siehe Kapitel 4.3) behandelt: Bei einer Temperatur von  $T = 8 \text{ K}$  wurde das Magnetfeld von  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  auf die jeweiligen Felder in Abb. 2.12 mit einer Rate von  $70 \text{ mT/s}$  gefahren. Die Magnetisierung der Indium-Probe wurde beim anschließenden Abkühlen auf  $2 \text{ K}$  gemessen. Der supraleitende Übergang bei  $T_C = 3.4 \text{ K}$  [110] ist vorhanden und die erhaltenen Kurven sind in etwa symmetrisch um diejenigen, die bei Feldern von  $2.42 \text{ mT}$  und  $2.55 \text{ mT}$  aufgenommen wurden. Diese Messung wurde einige Male mit gleichem Ergebnis wiederholt, wobei der Magnet zwischenzeitlich auf verschiedene Felder gesetzt wurde. Dies zeigt, dass durch das Fahren des Magneten von  $\mu_0 H = +7 \text{ T}$  auf  $+2.5 \text{ mT}$  das remanente Feld kompensiert wird, was zu einem effektiven Feld von  $(0.0 \pm 0.1) \text{ mT}$  führt.

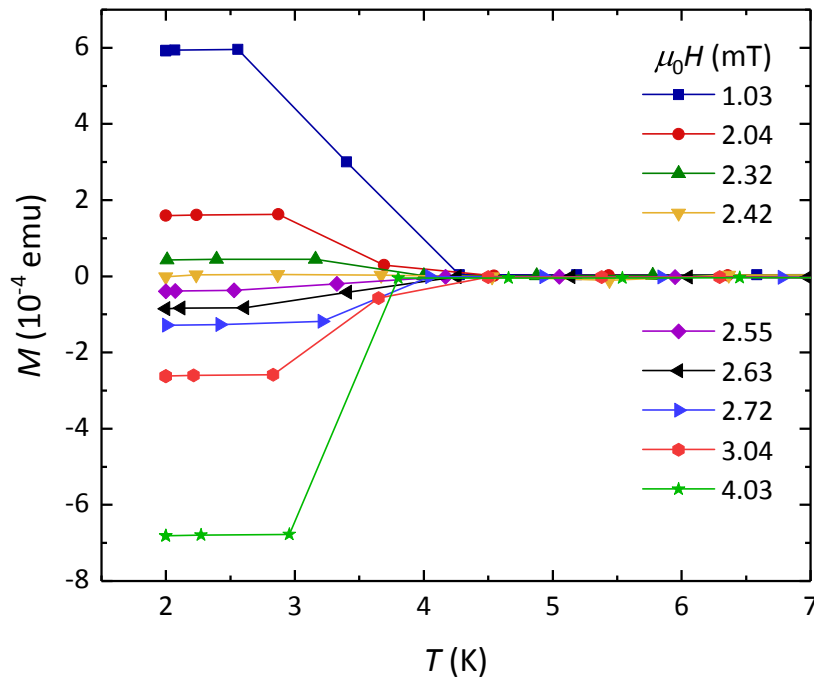


Abbildung 2.12: Temperaturabhängige Magnetisierung von supraleitenden Indium (99.999 %) zur Bestimmung des remanenten Feldes des supraleitenden Magneten im MPMS3 wie im Haupttext beschrieben.

### Modifikation des MPMS3 für transversales Magnetfeld

Gegen Ende der Arbeit wurde das verwendete SQUID-Magnetometer MPMS3 noch dahingehend modifiziert, dass nun die Möglichkeit besteht, über eine externe Stromquelle ein Magnetfeld am Ort der Spule zu erzeugen, welches senkrecht auf dem durch die supraleitende Spule erzeugten steht. Damit kann die Magnetisierung von Materialien unter dem Einfluss kleiner transversaler magnetischen Felder gemessen werden. Insbesondere für  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  ist dies von großem Vorteil, da hier durch ein Feld, welches senkrecht auf der leichten Achse steht, die Tunnelrate der Magnetisierung erhöht werden kann (siehe Abschnitt 4.2.1). In Abbildung 2.13 sind die modifizierten Elemente dargestellt: Der Probenhalter (a) wurde nach eigener Konstruktion von Florian Jung an der Universität Augsburg mittels eines 3D-Druckers aus dem Material PLA hergestellt und eignet sich für Messungen von 2–300 K. Um die Probenöffnung herum wurde aus einem Cu-Draht ( $\varnothing 0.15$  mm) eine Spule mit 100 Windungen gewickelt, deren Leitungen entlang des Probenhalters nach oben geführt und durch das Verbindungsstück in das Innere des hohlen Mess-Stabs (b) geführt wurden. Zur Verbindung der Leitungen von der Messkammer nach außen wird der vorhandene Kopf der Rotatoroption (c) verwendet.

Dieser wurde mit zwei weiteren Kabeldurchführungen ausgestattet, an welche von außen die Stromquelle angeschlossen werden kann. Das transversale Magnetfeld, welches sich auf diese Art erzeugen lässt, wurde aus der Spulengeometrie auf  $\mu_0 H_x \approx 1\text{--}3\text{ mT}$  bei einer Stromstärke von  $I = 60\text{--}180\text{ mA}$  abgeschätzt.

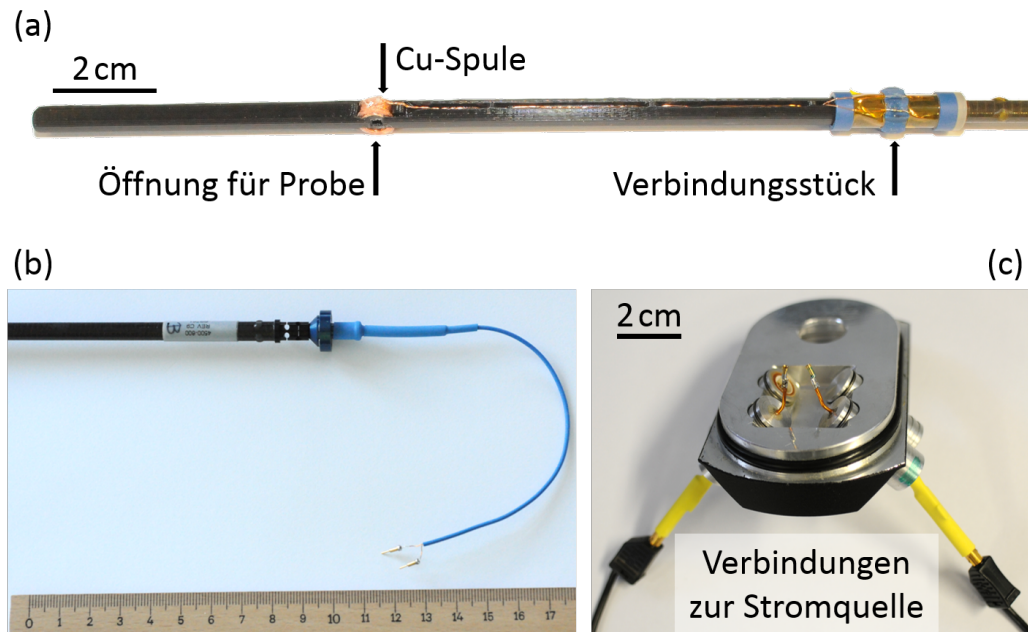


Abbildung 2.13: Modifikation des SQUID-Magnetometers MPMS3 zur Messung der longitudinalen Magnetisierung unter dem Einfluss eines angelegten transversalen Magnetfeldes.





## 3 Einkristallsynthese und Charakterisierung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Einkristallen der Verbindung  $\text{Li}_3\text{N}$  sowie der Fe- beziehungsweise Ni-substituierten Systeme  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  und  $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ . In diesem Kapitel wird zunächst eine kurze theoretische Darstellung der verwendeten Synthesemethode gegeben. Anschließend findet sich eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Schritte bei der Herstellung der Einkristalle, sowie der erhaltenen Produkte. Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit der Zielverbindung befasst sich der nächste Abschnitt dieses Kapitels ausführlich mit einigen Details zur Handhabung luftempfindlicher Proben, sowie Maßnahmen zur Verhinderung der Degradierung. Abschließend wird die strukturelle und chemische Charakterisierung der Syntheseprodukte besprochen.

### 3.1 Einkristallzucht aus metallischen Schmelzen

Aufgrund der hohen Reaktivität und Luftempfindlichkeit von elementarem Lithium, sowie der Möglichkeit mit pulverförmigem  $\text{Li}_3\text{N}$  als Stickstoffquelle zu arbeiten, wurde das in der Arbeitsgruppe für diese Verbindungen bereits etablierte Flux-Verfahren [111, 112] zur Kristallzucht verwendet. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens inklusive der Anwendung auf diverse Systeme findet sich in [111], während [113] eine praxisnahe Übersicht über die einzelnen Schritte bei der Flux-Zucht im Allgemeinen gibt.

Die Einkristallzucht aus metallischen Schmelzen bietet einige Vorteile. So ist die Synthese bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen – oft weit unterhalb der jeweiligen Schmelzpunkte – und niedrigen Dampfdrücken möglich [114, 115]. Zudem werden nur geringe Mengen an Ausgangsmaterialien benötigt, die in der Schmelze sogar eine „in

*situ* Reinigung“ erfahren können [111,112,114]: Das geschmolzene Metall wirkt als „Getter“ für Verunreinigungen, sodass diese nicht in den Kristall eingebaut werden [114].

Lithium hat, wie im Li-N-Phasendiagramm (Abbildung 3.1) zu sehen ist, eine sehr hohe Löslichkeit für Stickstoff. Der niedrige Schmelzpunkt von  $180.6^{\circ}\text{C}$  [116], sowie der große Abstand zum Siedepunkt bei  $1335^{\circ}\text{C}$  [117] machen Lithium daher zu einem hervorragenden Flussmittel zur Züchtung von Nitriden [111]. Zudem finden sich außer der gewünschten Verbindung  $\text{Li}_3\text{N}$  keine weiteren binären Phasen Li-N auf der Lithium-reichen Seite des Phasendiagramms, welche beim Wachstum mit den  $\text{Li}_3\text{N}$ -Kristallen konkurrieren könnten. Praktischerweise erhöht die Anwesenheit von Stickstoff in der Schmelze auch die Löslichkeit für Übergangsmetalle erheblich, wodurch die Synthese von  $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$  erst ermöglicht wird [111].

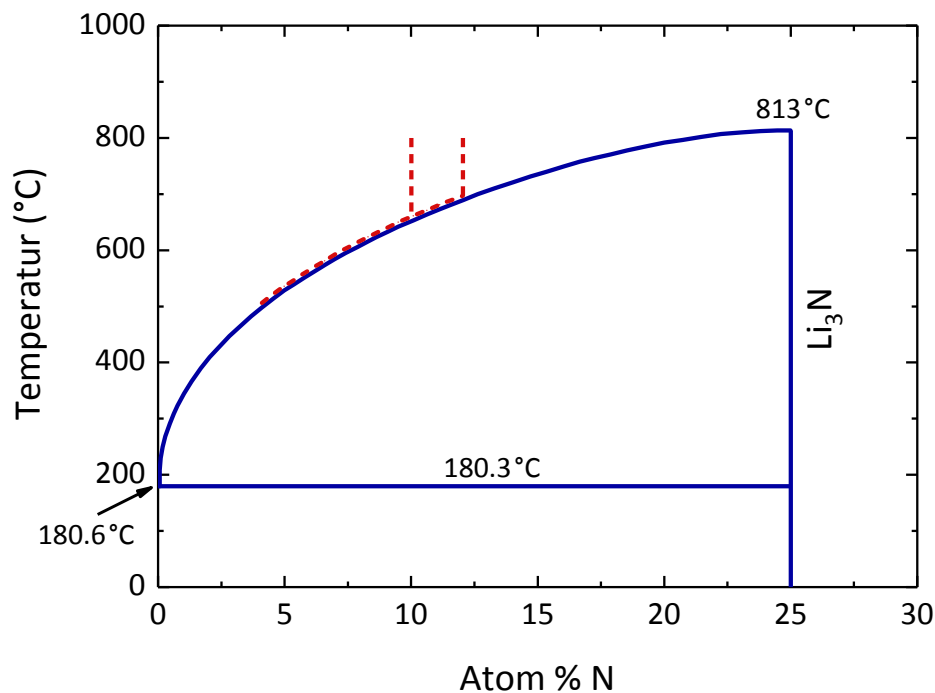


Abbildung 3.1: Li-N-Phasendiagramm nach [116]. Das niedrig liegende Eutektikum bei  $180.3^{\circ}\text{C}$  macht Lithium zu einem ausgezeichneten Flussmittel zur Züchtung von Nitriden. Die rot-gestrichelten Linien zeigen schematisch die typischen Ausgangskompositionen, sowie die Zusammensetzung der flüssigen Phase während des Abkühlens bis zum Abzentrifugieren.

## 3.2 Probensynthese

In diesem Abschnitt werden die einzelnen Syntheseschritte bei der Herstellung der Verbindungen  $\text{Li}_3\text{N}$  und  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  beziehungsweise  $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$  aus einer Lithium-reichen Schmelze genauer beschrieben. Elementares Lithium zeigt, wie bereits erwähnt, eine hohe Luftempfindlichkeit. Deshalb wurde die Kristallzucht unter inerter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox vorbereitet.

### 3.2.1 Prozessfolge

#### Einwaage und Tiegelpräparation:

Zur Herstellung der Proben wurde Li-Folie (99.9 %), pulverförmiges  $\text{Li}_3\text{N}$  (99.4 %) und Fe-Granulat (99.98 %) oder für niedrige Dotierungen ( $x \approx 0.1$  %) Fe-Pulver (99.998 %), beziehungsweise ein in kleine Stücke geschnittener Ni-Draht (99.98 %) verwendet. Alle Edukte, bis auf Ni (Hersteller Goodfellow), wurden von Alfa Aesar bezogen. Die Ausgangsmaterialien wurden in einem molaren Verhältnis von  $\text{Li} : \text{Fe/Ni} : \text{Li}_3\text{N} = 1/\nu_{\text{N}} - 4 - x : x : 1$  ( $\nu_{\text{N}}$  : Stickstoffanteil in der Schmelze) abgewogen und wahlweise in einen Tiegel aus Tantal oder Niob gegeben. Dabei wurden stets  $\approx 500\text{--}650$  mg metallisches Lithium verwendet und der Anteil an  $\text{Li}_3\text{N}$ , sowie Fe/Ni auf die gewünschte Konzentration an Fe/Ni angepasst, so dass der Stickstoffanteil in der Schmelze  $\nu_{\text{N}} = 8, 10$  oder 12 % betrug. Daraus ergibt sich eine Gesamtmasse der Edukte von  $\approx 1\text{--}1.5$  g. Anfängliche Zuchtversuche mit diesen verschiedenen Stickstoffgehalten zeigten keine systematische Änderung in den erhaltenen Produkten. Ebenso wurde in ersten Versuchen eine Vorbehandlung der Tiegel untersucht und diese für 5 beziehungsweise 10 min in eine Lösung aus 45 ml HCl (37 %) und 10 ml  $\text{HNO}_3$  (68 %) gegeben. Auch diese Vorbehandlung scheint jedoch keine Auswirkungen auf das Kristallwachstum zu haben.

Um während der Synthese eine homogene Schmelze zu erhalten, wurde darauf geachtet, die Edukte in der Reihenfolge fallender Schmelzpunkte einzufüllen, also Fe ( $1538^\circ\text{C}$  [118]) beziehungsweise Ni ( $1455^\circ\text{C}$  [119]),  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $845^\circ\text{C}$  [120]), Li ( $181^\circ\text{C}$  [117]). In den Tiegel wurde anschließend auf etwa halber Höhe ein Sieb (Ta/Nb) eingepresst, welches der Trennung des Flussmittels von den Einkristallen beim späteren Zentrifugieren dient. Der Tiegel wurde mit einer Kappe verschlossen und mittels eines Lichtbogenofens (siehe Abbildung 3.2) unter  $\approx 600$  mbar Argon zugeschweißt. Zum Schutz des Tiegels vor Oxidation wurde dieser in eine Quarzglas-Ampulle gegeben, die zur me-

chanischen Dämpfung zuvor mit Quarzglaswolle ausgestopft wurde. Die Oberseite der Ampulle wurde anschließend mit Hilfe eines Knallgasbrenners verjüngt. Dies erlaubt die abschließende Evakuierung der Ampulle (auf  $\approx 10^{-3}$  mbar), die nach mehrmaligem Spülen mit Argon unter etwa 100 mbar Argon abgeschmolzen wurde. Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Skizze, sowie ein Foto eines Ta-Tiegels und einer präparierten Glasampulle vor der Zucht.



Abbildung 3.2: Lichtbogenofen im Inneren der Handschuhbox, bestehend aus einem massiven Cu-Block (a), der zum Abführen der Wärme und als stabile Unterlage dient, dem Glasgehäuse (b), sowie einer frei beweglichen Elektrode (c). Ein Thermoelement dient der Temperaturüberwachung des Cu-Blocks während des Schweißvorgangs. Im Inset ist eine Vergrößerung des Probenhalters dargestellt, der bis zu vier Tiegel aufnehmen kann und eine Vertiefung für ein Stück Zirkon aufweist, welches als Sauerstoff-Getter dient.

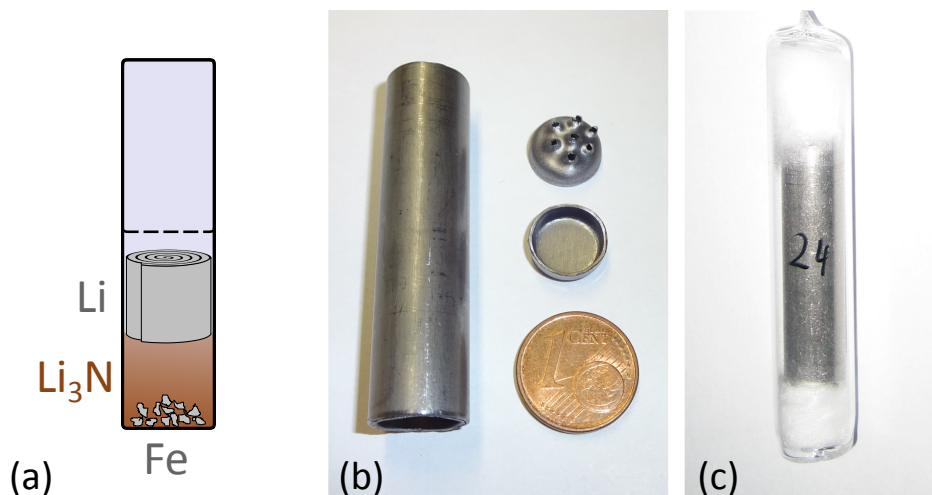


Abbildung 3.3: (a) Schemazeichnung der Tiegelfüllung, mit Sieb auf halber Höhe. (b) Ta-Tiegel mit Sieb und zweiter Kappe. (c) Ofenfertig präparierte Glasampulle vor der Zucht.

### Kristallwachstum und Temperaturprofil:

Die so vorbereitete Quarzglas-Ampulle wurde in einem weiteren Korundtiegel, der zur mechanischen Stabilisierung dient, in einen Muffelofen (Nabertherm L9/13/P330) gestellt und durchläuft das in Abbildung 3.4 schematisch dargestellte Temperaturprofil:

Zunächst wird das Material schnell auf eine ausreichend hohe Temperatur aufgeheizt, welche die Auflösung der Ausgangsverbindungen erlaubt (**I**). Der erste Temperaturhaltepunkt (**II**) dient der Homogenisierung der Schmelze. Anschließend wird die Schmelze abgekühlt (**III**). Für eine erfolgreiche Synthese ist nun entscheidend, dass vor dem Einsetzen der Kristallisation die Abkühlrate hinreichend klein ist. Auf diese Weise wird das Kristallwachstum, welches durch langsame Diffusionsprozesse gesteuert wird, nicht beeinträchtigt. Die Liquidusfläche des ternären Systems, unterhalb der das Wachstum (frühestens) einsetzt, ist nicht bekannt, da kein Phasendiagramm Li-Fe-N verfügbar ist. Daher wurde die Temperatur, bis zu welcher schnell abgekühlt wird, deutlich oberhalb des Liquiduspunktes der entsprechenden binären Verbindung Li-N mit der jeweiligen Stickstoffkonzentration gewählt (vergleiche Abbildung 3.1). Nach einer weiteren Haltezeit zur Thermalisierung (**IV**) wird mit einer Rate von 1–3 °C/h langsam abgekühlt, wobei das eigentliche Kristallwachstum stattfindet (**V**). Dabei sollte die Endtemperatur nicht zu niedrig gewählt werden, damit der Lithium-reiche Flux bei der anschließenden Separation von den Einkristallen – nach einer weiteren Haltezeit (**VI**) – noch ausreichend geringe Viskosität hat.

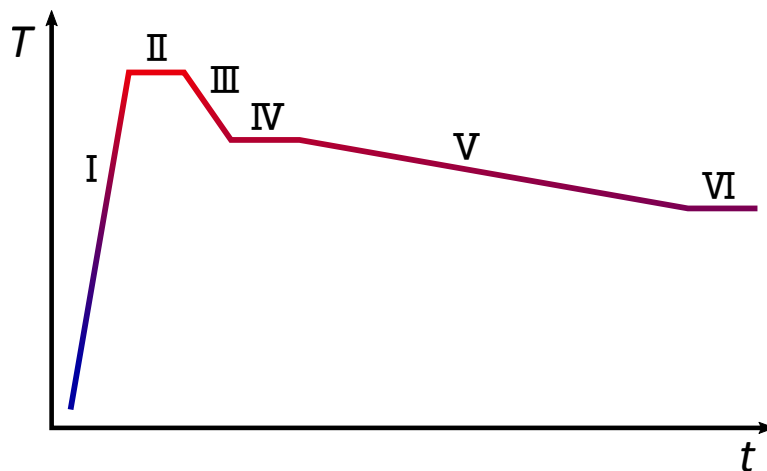


Abbildung 3.4: Schematisches Temperaturprofil während der Kristallzucht. Die einzelnen Schritte sind im Haupttext erklärt.

### Zentrifugieren:

Nach hinreichender Thermalisierung wird die Quarzglas-Ampulle aus dem Ofen genommen und direkt in eine Zentrifuge gekippt. Diese beschleunigt innerhalb von etwa 7 Sekunden auf  $\approx 2000$  Umdrehungen je Minute, entsprechend  $\approx 500 g$ , was ausreicht, um die Kristalle vom Flussmittel zu trennen.

### Sichtung der Produkte:

Die Quarzampulle wird an Luft (unter einem Abzug) geöffnet. Vor der Öffnung des Tiegels wird dieser wieder in die Handschuhbox eingeschleust, so dass sich auch die Produkte der Züchtung stets in einer Argon-Atmosphäre befinden. Abbildung 3.5 zeigt einen Ta-Tiegel direkt nach der Öffnung, sowie einen der extrahierten  $\text{Li}_3\text{N}$ -Kristalle auf Millimeterpapier. Diese sind plättchenförmig mit Kantenlängen von einigen Millimetern und haben eine schwarz-glänzende Oberfläche. Im Fall der undotierten Verbindung  $\text{Li}_3\text{N}$  wurden in seltenen Fällen Kristalle erhalten, deren Wachstum nur vom Tiegel begrenzt war. Eine gezielte Beeinflussung der Größe konnte allerdings nicht erreicht werden. Die zunehmende Substitution von Lithium durch Eisen oder Nickel hat keinen Einfluss auf den Habitus, jedoch nimmt die Qualität der Kristalle ab. Das heißt, es entstehen meist mehr Stufen, Verwachsungen und Flux-Einschlüsse.

Neben der Zielverbindung sind in Abbildung 3.5 außerdem einige zitronengelbe Einkristalle aus  $\text{Li}_2\text{O}$  zu erkennen. Diese wachsen erst unterhalb von etwa  $550^\circ\text{C}$ . Der zur Bildung erforderliche Sauerstoff ist vermutlich bereits in den Ausgangsmaterialien oder im Tiegel gebunden. Um die Entstehung von  $\text{Li}_2\text{O}$  zu verringern wurde die erwähnte



Li-Folie mit höherer Reinheit statt des in ersten Versuchen verwendeten Li-Granulats (99 %) verwendet. Dies hatte jedoch keine Auswirkungen auf die Menge der Fremdphase. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die Reinheit aller Ausgangsmaterialien (bis auf Ni) als „metals basis“ angegeben ist, das heißt die angegebene Reinheit bezieht sich nur auf metallische Verunreinigungen und nicht etwa auf Sauerstoff.

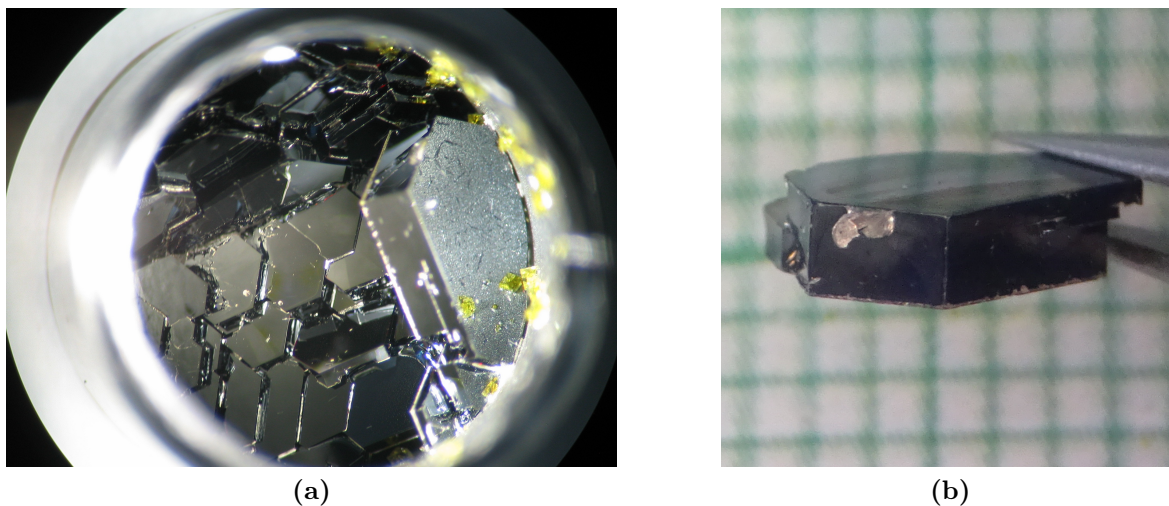


Abbildung 3.5: (a) Typische Kristall-Seite eines Tiegels direkt nach der Öffnung. Es wurden meist mehrere Einkristalle aus  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit Kantenlängen von einigen Millimetern erhalten. Neben der Zielverbindung konnten in einigen Fällen gelb-transparente Einkristalle aus  $\text{Li}_2\text{O}$  beobachtet werden. (b) Typischer  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ -Kristall auf Millimeterpapier. Auf der linken Seite des Kristalls befindet sich ein kleiner, metallisch glänzender Rest des lithiumreichen Flux.

### 3.2.2 Nebenprodukte

Beim Versuch, die Liquidus-Temperatur von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  zu bestimmen, um anschließend durch Oszillieren der Temperatur während des Abkühlvorgangs (II  $\rightarrow$  III in Abbildung 3.4) die Keimauslese während der Kristallzucht zu erhöhen, wurden statt der Zielverbindung Einkristalle mit rhombendodekaedrischem Habitus erhalten (siehe Abbildung 3.6a). Diese konnten als  $\alpha\text{-Fe}$  von hoher Qualität identifiziert werden, wie mittels Röntgen- und Elektronenstreuung, Laue-Rückstreuung (Abbildung 3.6b), Magnetisierungsmessungen, sowie chemischer Analyse gezeigt werden konnte. Weitergehende Informationen und eine genaue Beschreibung der Züchtungsbedingungen sowie weiterer Untersuchungen finden sich in der zugehörigen Veröffentlichung [121].

Die Liquidus-Temperatur von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  bei der molaren Zusammensetzung  $\text{Li}:\text{Li}_3\text{N}:\text{Fe} = 49.2:12.2:2.1$  konnte auf das Intervall  $T = 710\text{--}680^\circ\text{C}$  eingegrenzt werden und liegt damit (unter Annahme vernachlässigbarer Unterkühlungseffekte) etwas unterhalb der Liquidus-Temperatur des binären Systems  $\text{Li}_3\text{N}$  bei 12 atom% N ( $T = 710^\circ\text{C}$ , vergleiche Abbildung 3.1). Die Versuche mit oszillierender Temperatur zeigten jedoch keine Auswirkungen auf das Kristallwachstum.

Ebenso wurde die Liquidus-Temperatur von  $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$  mit der molaren Zusammensetzung  $\text{Li}:\text{Li}_3\text{N}:\text{Ni} = 83.5:12.4:4.1$  auf ein Intervall  $T = 750\text{--}710^\circ\text{C}$  eingeschränkt. Auch bei dieser Bestimmung wurden als Nebenprodukt Kristalle erhalten, deren Röntgenreflexe auf Ni hindeuten (Abbildung 3.7). Aus Zeitgründen und aufgrund der vielfältigeren Möglichkeiten, auf andere Art Ni-Einkristalle zu synthetisieren – Ni zeigt im Gegensatz zu Fe keine strukturellen Phasenübergänge zwischen Raumtemperatur und Schmelzpunkt – wurden diese jedoch keinen genaueren Untersuchungen unterzogen.

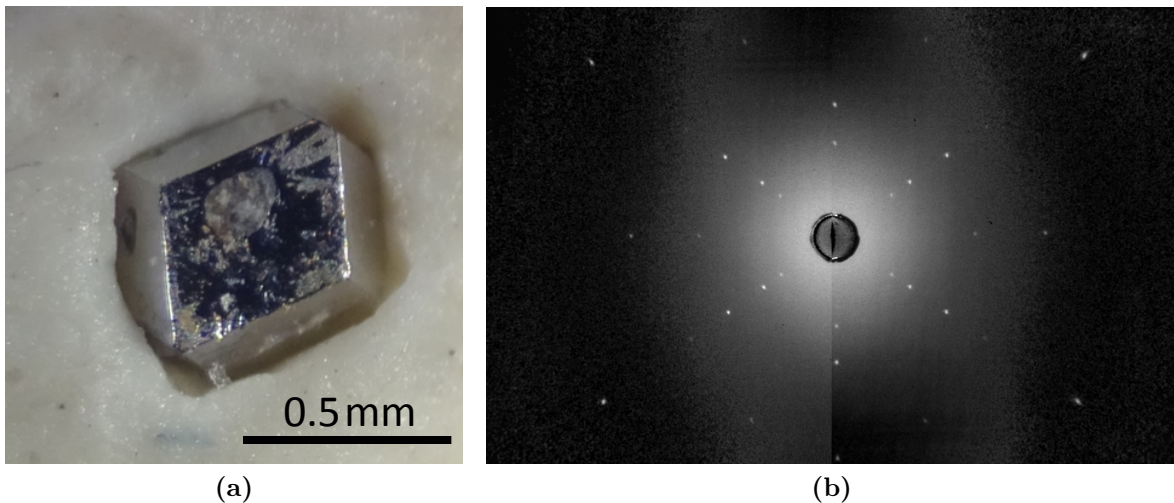


Abbildung 3.6: (a) Bei Versuchen zur Keimauslese wurden rhombo-dodekaedrische Fe-Einkristalle erhalten. (b) Zugehörige Laue-Aufnahme.



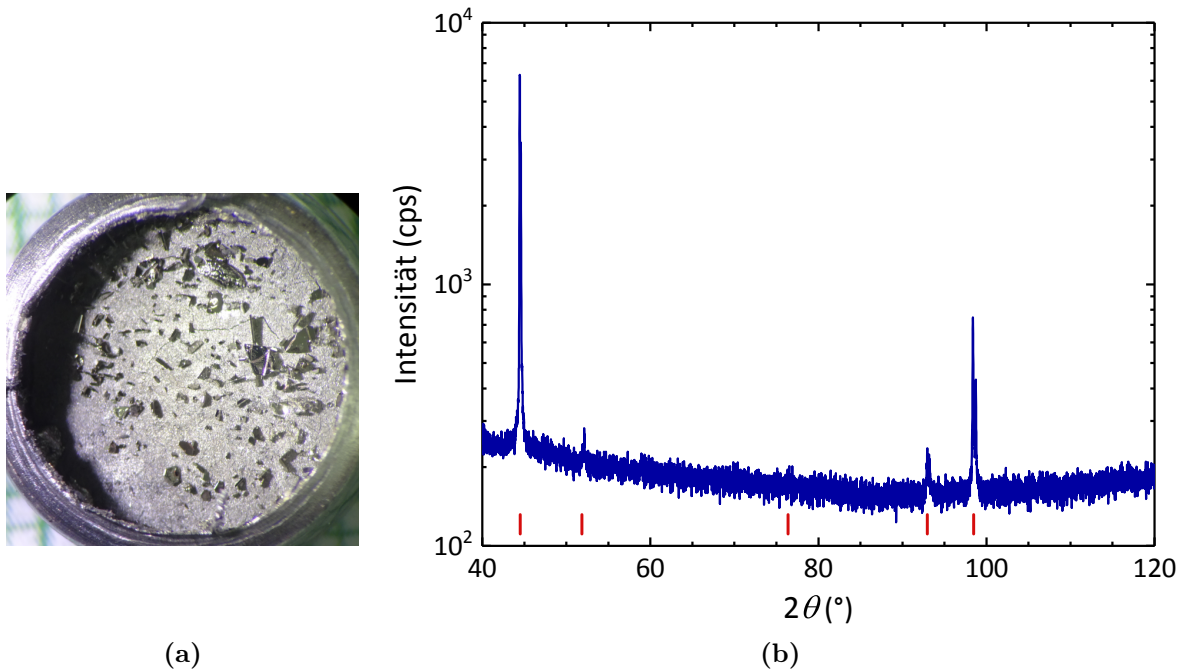


Abbildung 3.7: (a) Einkristalle im Nb-Tiegel nach dem Versuch der Keimauslese. (b) Röntgendiffraktogramm von mehreren zufällig orientierten Einkristallen. Die Striche markieren die theoretischen Reflexpositionen von Nickel [122].

### 3.3 Präparation luftempfindlicher Proben

Auch die synthetisierten Verbindungen zeigen, wie die Edukte, eine hohe Luftempfindlichkeit. Innerhalb weniger Sekunden bildet sich an Luft eine Schicht aus Lithiumhydroxid auf der Oberfläche der  $\text{Li}_{3-x}\text{T}_x\text{N}$ -Einkristalle. Dies ist mit bloßem Auge an einer milchig-weißen Verfärbung der ursprünglich schwarz-glänzenden Proben zu erkennen. Mit steigendem Substitutionsgrad  $x$  nimmt die Empfindlichkeit der Kristalle zu. Tatsächlich entsteht dieser Film sogar (deutlich langsamer) in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre. Abbildung 3.8 zeigt die Fotografie eines Fe-dotierten Einkristalls, der für einige Monate in der Handschuhbox (ohne weitere Schutzmaßnahmen) gelagert wurde.

Deshalb mussten spezielle Maßnahmen entwickelt werden, um die Proben beispielsweise während des Transfers zu einer Messapparatur bestmöglich zu schützen. Praktischerweise passiviert ein dünner Film aus LiOH die Oberfläche der Einkristalle zum Teil und reduziert damit die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich. Dies reicht meist aus, um Kristalle aus  $\text{Li}_3\text{N}$  innerhalb weniger Minuten in eine Messapparatur einzubauen. Diese

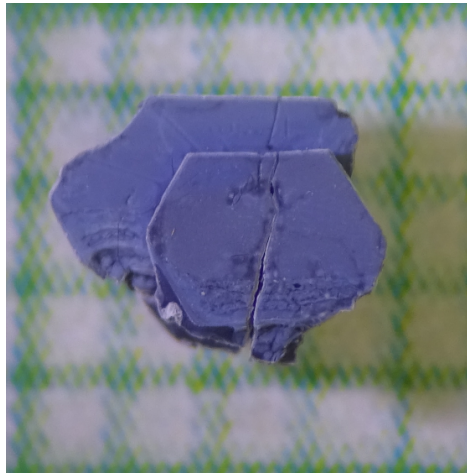


Abbildung 3.8: Einkristall aus  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ , der für einige Monate in einer Probenschachtel in der Handschuhbox gelagert wurde. Die milchige Oberfläche sowie der Riss lassen auf eine Reaktion mit Restgasen in der Argonatmosphäre schließen.

besitzen meist ohnehin eine inerte Atmosphäre, wie beispielsweise das Heliumgas im SQUID-Magnetometer. Es wurde jedoch, zum Beispiel durch Magnetisierungsmessungen, festgestellt, dass die Proben mit zunehmendem Fe-Gehalt schneller degradieren, so dass die Zeit selbst für einen schnellen Probeneinbau nicht mehr ausreicht. Zudem besitzen manche Anlagen, wie zum Beispiel Röntgendiffraktometer (XRD) oder Laue-Anlage keine Inertgas-Atmosphäre. Für Röntgenuntersuchungen wurde daher am Lehrstuhl ein luftdichter Probenhalter mit einer Abdeckung aus Kaptonfolie konstruiert. Dieser erlaubt sowohl einen Einbau in die XRD-Anlage als auch die Montage auf dem Goniometer der Laue-Apparatur und verlangsamt die Reaktion auf den Zeitraum einiger Minuten bis Stunden. Alternativ kann für kleine Einkristalle ein Probenhalter des verwendeten Diffraktometers mit Vertiefung verwendet werden, indem dieser unter Argonatmosphäre mit einer Kaptonfolie von außen her abgeklebt wird, so dass eine Aufwölbung entsteht, die den direkten Kontakt der Folie mit der Probe verhindert. Zur Röntgendiffraktometrie von Pulvern wurden diese innerhalb der Handschuhbox in Kapillare aus Quarzglas gefüllt, die mit einer kleinen Menge Fett versiegelt anschließend aus-geschleust und mit einem Feuerzeug abgeschmolzen wurden.

Für die Magnetisierungsmessungen wurden die Kristalle (meist nach kurzzeitiger Luftexposition) mit einer dünnen Fettschicht (Apiezon M von M & I Materials Ltd.) überzogen. Auf diese Art konnte die Stabilität auf mehrere Wochen an Luft erhöht werden. Abbildung 3.9b veranschaulicht die Entwicklung der isothermen Magnetisierung einer derart präparierten Probe mit der Dauer der Luftexposition. Zwischen den Messun-

gen wurde die Probe an Luft gelagert. Selbst nach mehr als sechs Wochen derartiger Lagerung lässt sich kaum ein Unterschied in der Magnetisierung feststellen. Die kleinen, unsystematischen Unterschiede kommen durch eine geringe Abweichung in der Orientierung der Probe beim erneuten Einbau nach der Lagerung zu Stande. Abbildung 3.9a zeigt den gemessenen Kristall nach einer Lagerung von zwei Wochen. Es ist, im Einklang mit der Magnetisierungsmessung, keine Verfärbung sichtbar, was die Wirksamkeit der Fettschicht bestätigt.

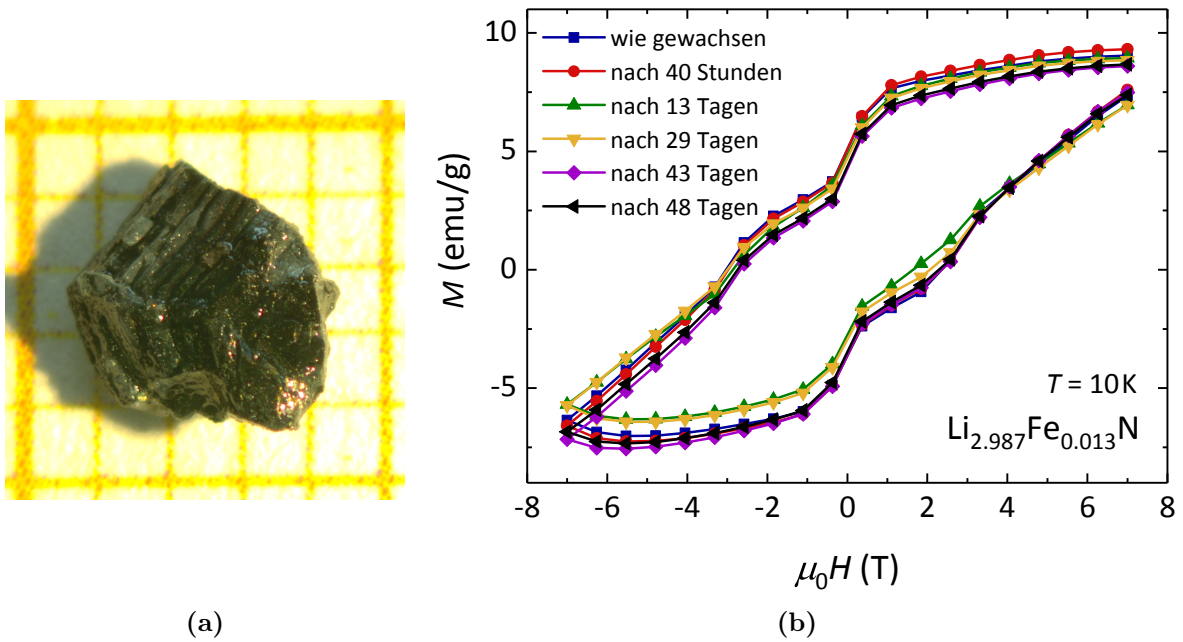


Abbildung 3.9: Effektiver Schutz der Proben vor Luftexposition durch Überzug mit einer dünnen Fettschicht. (a) Kristall aus  $\text{Li}_{2.987}\text{Fe}_{0.013}\text{N}$  der nach der Präparation zwei Wochen an Luft gelagert wurde. Die Probe zeigt noch keine Verfärbung. (b) Entwicklung der isothermen Magnetisierung bei 10 K mit der Dauer der Luftexposition (gemessen an dem in (a) gezeigten Kristall).

Aus den oben genannten Gründen wurden alle Proben unter Argon gelagert, wobei die zur Aufbewahrung verwendeten Schraubgläser und Probenschachteln zusätzlich mehrfach mit Parafilm umwickelt wurden. Zum Versand von Proben wurden die Schachteln zusätzlich mehrfach in Probenbeutel (Whirl Pak®, Firma Nasco) verpackt. Bei Messungen, die keine vorherige Behandlung der Proben (zum Beispiel mit Fett) erlauben, wie etwa röntgenspektroskopische oder optische Experimente, wurden diese zum Teil in den ungeöffneten Tiegeln versendet, die zur Züchtung verwendet worden waren. Nachteilig an dieser Methode ist jedoch, dass die Kristalle dann erst im Nachhinein charakterisiert werden können.

Zuletzt sei noch erwähnt, dass im Zuge der Zusammenarbeit mit Michael Baker (University of Manchester) eine Möglichkeit gefunden wurde, zumindest bei röntgenspektroskopischen Experimenten eine mögliche Sauerstoff-Exposition *in situ* zu überprüfen [123]. So zeigt die Fluoreszenz an der Sauerstoff K-Linie bei (absichtlich) kontaminierten Proben eine hohe Intensität, während bei „sauberen“ Einkristallen oder Pulvern kein Signal vorhanden ist (vergleiche Abbildung 3.10). Hierdurch lässt sich der Probendurchsatz entscheidend erhöhen, da kontaminierte Proben noch vor der eigentlichen Messung aussortiert werden können. Außerdem lassen sich Fehlinterpretationen, die auf degradierte Proben zurückzuführen sind, vermeiden.

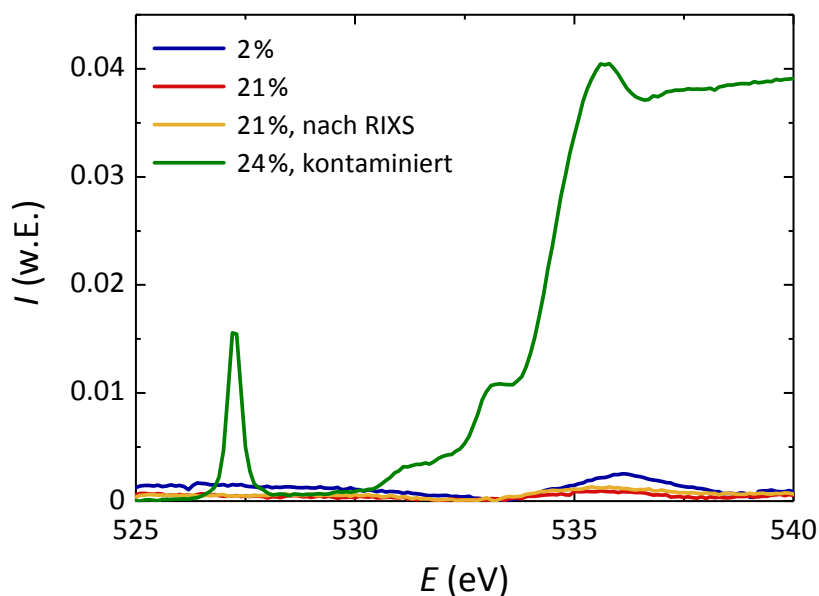


Abbildung 3.10: Zur *in situ* Überprüfung der Sauerstoffkontamination kann die Fluoreszenz an der Sauerstoff K-Linie gemessen werden. Hierzu wird die Energie der Röntgenstrahlung derart gewählt, dass Elektronen der Sauerstoffatome vom  $1s$  in das  $2p$  Orbital angeregt werden. Gezeigt ist die Energieabhängigkeit der Gesamtfluoreszenz für Proben von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit  $x = 2\%$  (blau) und  $x = 21\%$  (rot). Zur abschließenden Kontrolle der Kontamination wurde nach der eigentlichen spektroskopischen Untersuchung je eine weitere derartige Messung durchgeführt (hier gezeigt für die Probe mit  $x = 21\%$ , orange). Zum Vergleich ist außerdem die Gesamtfluoreszenz einer absichtlich kontaminierten Probe gezeigt, die vor der Messung einige Minuten an Luft aufbewahrt wurde (grün). Diese zeigt wie erwartet ein charakteristisches hohes Signal, welches auf die Oxidation der Probe schließen lässt. Im Gegensatz dazu bestätigt die Abwesenheit eines Signals bei den anderen Proben den erfolgreichen Schutz vor Kontamination.

## 3.4 Strukturelle und chemische Charakterisierung

In dieser Arbeit wurden vorwiegend Proben untersucht, deren Eisenanteil sehr gering ist ( $x = 0.1\text{--}5\%$ ), was eine einfache Analyse mittels Röntgendiffraktometrie erschwert. Die genaue chemische Zusammensetzung wurde daher nach Abschluss der physikalischen Experimente durch optische Emissionsspektroskopie analysiert (ICP-OES, Abschnitt 3.4.3). Alle Untersuchungen fanden ausschließlich an Einkristallen statt, die eine Inkorporation von Fremdphasen eher unwahrscheinlich machen. Dies konnte mittels XRD an einigen Proben bestätigt werden. Die Orientierung der Einkristalle ist durch ihren plättchenförmigen Habitus eindeutig mit bloßem Auge festzustellen. Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der Kristalle, die trotz der Verwendung des oben beschriebenen Probenhalters die Ergebnisse weitere Untersuchungen nach der Durchführung einer Röntgenanalyse meist unbrauchbar machte, wurden daher nur anfänglich einige Proben mittels XRD oder Laue-Rückstreuung untersucht. Die Qualität der übrigen Proben wurde meist anhand von Messungen der Magnetisierung überprüft. Sofern nicht explizit bezeichnet, beziehen sich alle in dieser Arbeit genannten Dotierungskonzentrationen auf Werte, die mittels ICP-OES bestimmt wurden. In den übrigen Fällen wird auf die nominellen Konzentrationen zurückgegriffen.

### 3.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Bestimmung der Gitterkonstanten, sowie der Phasenreinheit der Proben erfolgte mit dem Röntgen-Pulverdiffraktometer Miniflex 600 der Firma Rigaku in Reflexionsgeometrie ( $\text{Cu K}_\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , 40 kV, 15 mA). Aufgrund der extremen Luftempfindlichkeit wurde der oben genannte luftdichte Probenhalter eingesetzt. Zudem wurden die Messungen an Einkristallen durchgeführt, die verglichen mit Pulver, aufgrund ihrer kleineren Oberfläche eine deutlich geringere Reaktivität zeigen. Problematisch an der Messung der Einkristalle ist jedoch, dass der vom Röntgenstrahl erfasste Teil der Probe in den seltensten Fällen eine homogene Dicke hat. Daraus resultiert eine Aufspaltung der beobachteten Reflexe, die eine Auswertung der Diffraktogramme erschwert. Die Korrektur der Probenhöhe, die bei derartigen Messungen eine entscheidende Rolle spielt, wurde ausführlich in [124] beschrieben.

Zusätzlich konnten einige Proben an einem leistungsfähigeren Diffraktometer (Bruker D8 Advance,  $\text{Cu K}_\alpha$ , Transmission) als Pulver untersucht werden (durchgeführt von

Stefan Jantz in der Arbeitsgruppe Prof. H. Höppe am Institut für Festkörperchemie, Universität Augsburg) [40]. Hierzu wurden Einkristalle gemörsert und unter Argon-Atmosphäre in die oben erwähnten Kapillare aus Quarzglas eingefüllt, die daraufhin luftdicht versiegelt wurden. Abbildung 3.11 zeigt exemplarisch ein solches Pulverdiffraktogramm für eine Probe aus  $\text{Li}_3\text{N}$ , sowie  $\text{Li}_{2.75}\text{Fe}_{0.25}\text{N}$ . Der moderate Druck beim Mörsern der Kristalle reicht für undotierte Proben (schwarze Kurve) aus, um eine Phasenumwandlung von  $\alpha$ - zur Hochdruckphase  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{N}$ , die bei einem Druck von  $\approx 0.6$  GPa stattfindet, zu induzieren [125]. Diese kann durch Ausheizen der Proben bei Temperaturen über  $200^\circ\text{C}$  unter Normaldruck wieder umgekehrt werden [89,125]. Daher wurden nach 12-stündigem Tempern bei  $267^\circ\text{C}$  in der versiegelten Glaskapillare keine der  $\beta$ -Phase zugehörigen Peaks mehr beobachtet (rote Kurve in Abbildung 3.11). Alle Reflexe lassen sich mit  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{N}$  indizieren. Die Substitution von Li durch Fe scheint diese Phasenumwandlung zu unterdrücken, wie in Abbildung 3.11 an der Probe mit  $x = 0.25$  zu sehen ist, die keine Wärmebehandlung durchlaufen hat (blaue Kurve).

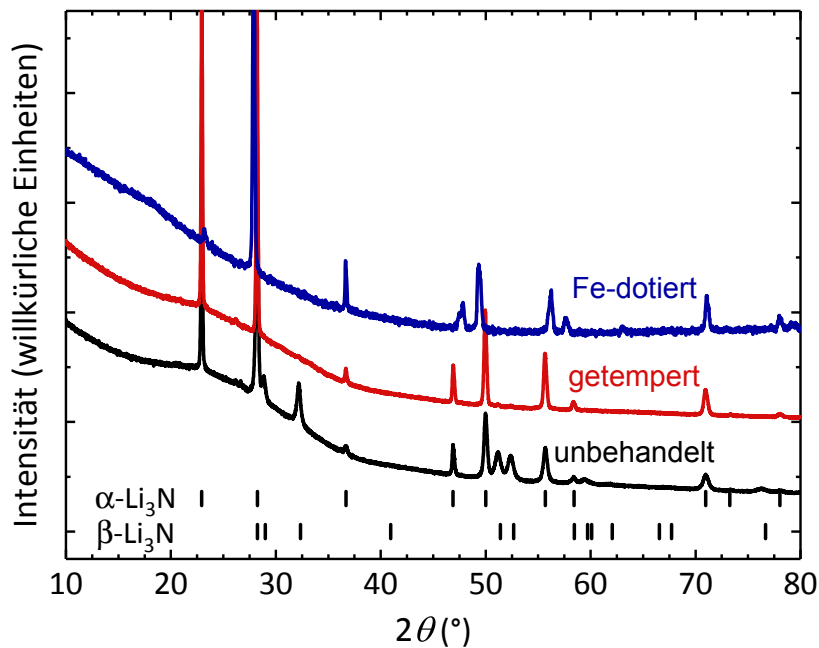


Abbildung 3.11: Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit  $x = 0$  und  $x = 0.25$ . Die untere, schwarze Kurve zeigt  $\text{Li}_3\text{N}$  nach dem Mörsern und die mittlere, rote Kurve nach dem anschließendem Ausheizen. Die theoretischen Peakpositionen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase sind mit Strichen markiert [126]. Während der Druck beim Mörsern in undotiertem  $\text{Li}_3\text{N}$  eine teilweise Phasenumwandlung der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase verursacht, kann diese für  $x = 0.25$  nicht beobachtet werden (obere, blaue Kurve).



### 3.4.2 Laue-Rückstreu-Methode

Die kristallographische c-Achse steht stets senkrecht zur größten Oberfläche der plättchenförmigen Einkristalle. Daher gelingt die Unterscheidung zwischen c-Achse und Basalebene auch ohne Beugungsbild. Dennoch wurden zu Beginn der Arbeit Laue-Aufnahmen genutzt, um die Qualität der Proben zu beurteilen. Hierzu wurde eine digitale Dual FDI NTX Kamera von Photonic Science und ein Röntngengenerator mit Wolframanode (Philips PW 1830) eingesetzt. Abbildung 3.12 zeigt Beugungsbilder von undotiertem  $\text{Li}_3\text{N}$  sowie  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit  $x = 1.2\%$ , die bei Röhrenspannungen von  $U = 30\text{ kV}$  beziehungsweise  $20\text{ kV}$  und einem Röhrenstrom von  $30\text{ mA}$  aufgenommen wurden. Die Braggreflexe sind in beiden Fällen sehr scharf, was auf eine hohe Kristallinität hin deutet. Außerdem lassen sich die Beugungsmaxima mit der  $\alpha$ -Phase der Zielverbindung indizieren, was die Vermutung, dass  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  erst beim Mörsern entsteht, bekräftigt.

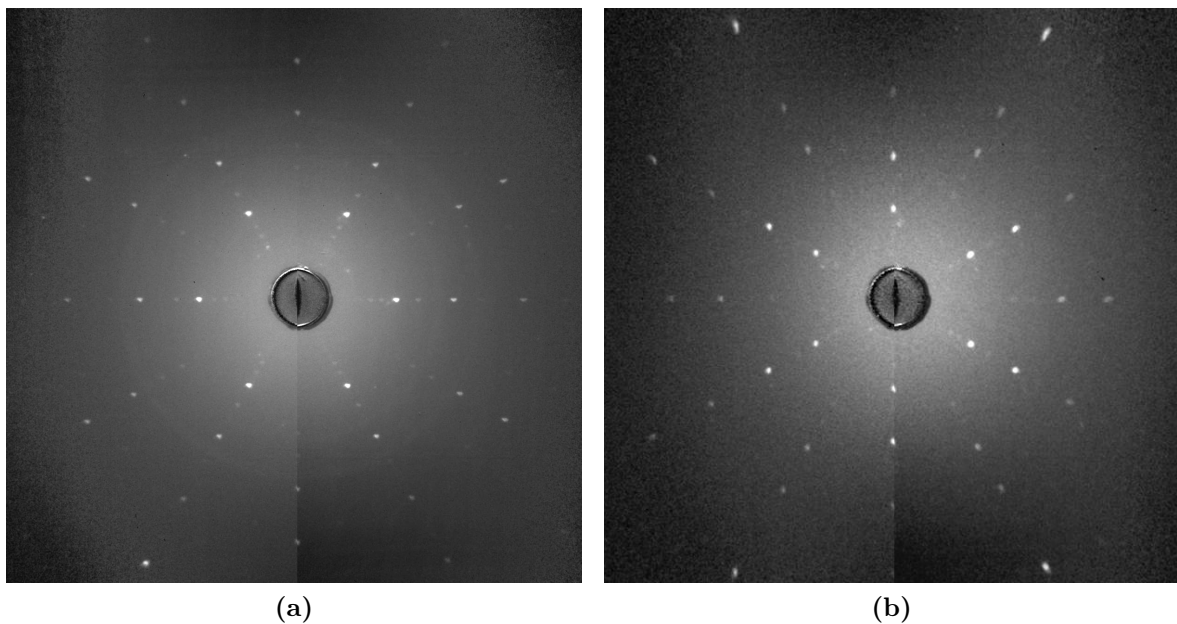


Abbildung 3.12: Laue-Aufnahmen von  $\text{Li}_3\text{N}$  (a) und  $\text{Li}_{2.988}\text{Fe}_{0.012}\text{N}$  (b) entlang  $[001]$ . Die scharfen Beugungsreflexe können der  $\alpha$ -Phase der Zielverbindung zugeordnet werden.

### 3.4.3 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung wurde meist nach den physikalischen Messungen mit Hilfe von optischer Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) bestimmt (Varian Vista-MPX). Dazu wurden die Proben unter einem Abzug in einer Mischung aus 4 ml Salzsäure (37 %) und 46 ml bidestilliertem Wasser aufgelöst. Der relative Fehler der Messung lässt sich aus der Abweichung der zur Kalibrierung des Messgeräts verwendeten Standardlösungen auf maximal 3 % abschätzen.

Die Fe-Konzentration  $x$  der  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ -Kristalle kann aus dem Verhältnis der Intensität der Emissionslinien von Lithium zu denen von Eisen bestimmt werden. Dies hat den Vorteil, dass ein Fehler im Gesamtvolumen der Lösung keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Zudem wirkt sich der Wägefehler bei der Vorbereitung der Messung nicht auf das Ergebnis aus. Lediglich ein etwaiger Flux-Rest aus Lithium, der am untersuchten Einkristall haftet, erzeugt hier einen zusätzlichen kleinen Fehler. Alternativ wurde die Fe-Konzentration direkt aus der Intensität der Fe-Linie bestimmt. Da insbesondere für die Proben mit besonders geringen Eisenkonzentrationen ( $x < 1\%$ ) a priori nicht bekannt war, ob Li-Vakanzen vorhanden sind – die zu einer fehlerhaften Bestimmung von  $x$  mittels erstgenannter Methode führen würden – wurden die Ergebnisse anhand dieser zweiten Berechnung überprüft. Die Resultate beider Methoden sind jedoch in guter Übereinstimmung.

In Abbildung 3.13 sind die gemessenen Konzentrationen den nominellen gegenübergestellt. Bis zu  $x_{\text{nominell}} = 7\%$  beträgt die Fe-Konzentration in den erhaltenen Kristallen in etwa das Doppelte der Einwaage. Für höhere Fe-Mengen in der Schmelze zeigt sich eine Sättigung. Die erhaltenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [35]. Auffällig ist die starke Streuung der resultierenden Konzentrationen bei den Proben mit  $x = 1.5\%$  Einwaage, die zum Teil auch innerhalb einer Charge auftritt. Eine Erklärung dafür, wie etwa ein systematischer Zusammenhang des Fe-Gehalts mit der Wachstumsposition (beispielsweise am unteren oder oberen Ende des Tiegels), konnte nicht gefunden werden. Bei niedrigen Dotierungen ( $x < 1\%$ ) ist die Abweichung der gemessenen von der nominellen Konzentration deutlich geringer. Bei der Einwaage von  $x = 30\%$  zeigt die im Kristall erreichbare Konzentration eine leichte Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration in der Schmelze, die bereits in der eigenen Arbeitsgruppe untersucht wurde [111, 127]. Vermutlich erhöht die Bildung von Fe–N oder Fe–N–Li Komplexen in der flüssigen Phase den Eisenanteil in der Lithium-reichen



Schmelze [111]. Auch in [127] zeigt sich eine Tendenz zu größeren Fe-Konzentrationen bei zunehmendem Stickstoffgehalt in der Schmelze. Eine weitere Erhöhung der eingewogenen Eisenmenge über einen Anteil von 30 % hinaus hat jedoch, wie in [35, 127] gezeigt werden konnte, lediglich zur Folge, dass die Qualität der Kristalle abnimmt, sorgt aber nicht für einen höheren Fe-Anteil in der Zielverbindung.

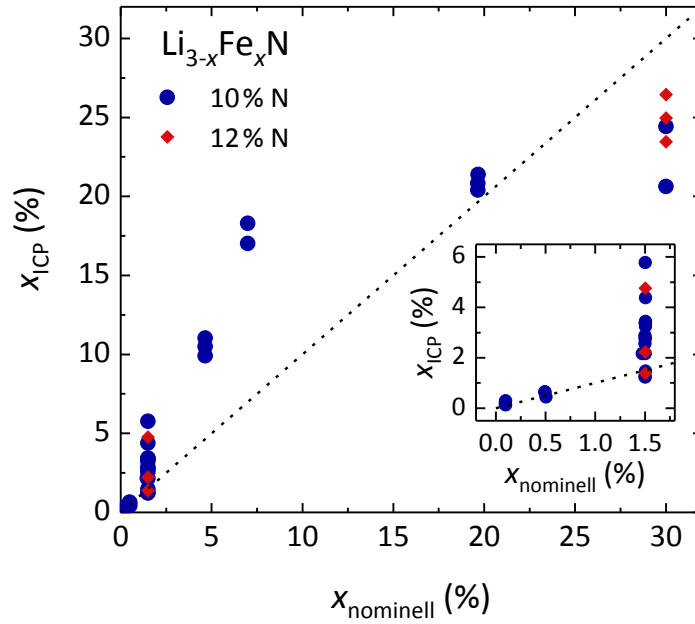


Abbildung 3.13: Durch chemische Analyse ermittelte Fe-Konzentrationen  $x_{\text{ICP}}$  gegenüber der nominalen Konzentration  $x_{\text{nominell}}$  für Stickstoff-Anteile in der Schmelze von 10 % und 12 %. Das Inset zeigt eine Vergrößerung für kleine  $x$ -Werte. Die gestrichelte Linie beschreibt  $x_{\text{ICP}} = x_{\text{nominell}}$  und soll der Orientierung dienen.



## 4 Quantentunneln der Magnetisierung in $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ für $x \ll 1\%$

Dieses Kapitel stellt den Hauptteil der vorliegenden Arbeit dar. Hier werden die zentralen Ergebnisse besprochen, die für sehr kleine Fe-Anteile gefunden wurden. Die starke Verdünnung sorgt für weitgehend isolierte Fe-Ionen, woraus die faszinierenden Phänomene, wie das Quantentunneln der Magnetisierung und andere magnetische Relaxationseffekte resultieren. Daher wird auch gelegentlich ein Vergleich mit SMMs beziehungsweise SIMs gezogen. Aufgrund der sehr hohen magnetischen Anisotropie mit leichter c-Achse wurden alle gezeigten Magnetisierungsmessungen entlang dieser Richtung durchgeführt ( $H \parallel M \parallel c$ ), insbesondere da sich für  $H \perp c$  in verfügbaren Magnetfeldern keine Sättigung erreichen lässt. Die Strukturierung des vorliegenden, wie auch der beiden folgenden Kapitel 5 und 6 richtet sich nach den jeweilig verwendeten Messverfahren.

### 4.1 Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung

Eine typische Größe zur grundlegenden Charakterisierung eines Materials ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität. In Abbildung 4.1 ist diese für  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  bei Temperaturen von  $T = 2\text{--}300\text{ K}$  in verschiedenen Magnetfeldern gezeigt. Vor Beginn der Messung wurde die Probe im einen Fall in dem jeweiligen Feld abgekühlt („field cooled“ – FC). Die Suszeptibilität wurde beim anschließenden Aufwärmen gemessen. Im anderen Fall erfolgte die Abkühlung ohne angelegtes Magnetfeld und das Feld wurde erst direkt vor der Messung angelegt („zero field cooled“ – ZFC). Bei tiefen Temperaturen ergibt sich eine starke Aufspaltung dieser zwei Kurven, welche auf ein „Einfrieren“ der Magnetisierung hindeutet. Die Temperatur, bei der die beiden Kurven zusammenlaufen, nimmt mit zunehmender Feldstärke ab. Selbst das Abküh-

len in einem angelegten Feld von 7 T reicht nicht aus, um bei tiefen Temperaturen die Gleichgewichtsmagnetisierung innerhalb der Zeitspanne des Experimentes zu erreichen. Daher zeigt sich für  $T < 8\text{ K}$  ein Anstieg der Magnetisierung mit zunehmender Temperatur. Die Anomalie, welche in kleinen Magnetfeldern bei einer Temperatur von  $T \approx 12\text{ K}$  auftritt, konnte in mehreren Proben beobachtet werden. Ihre Ursache ist jedoch bislang ungeklärt.

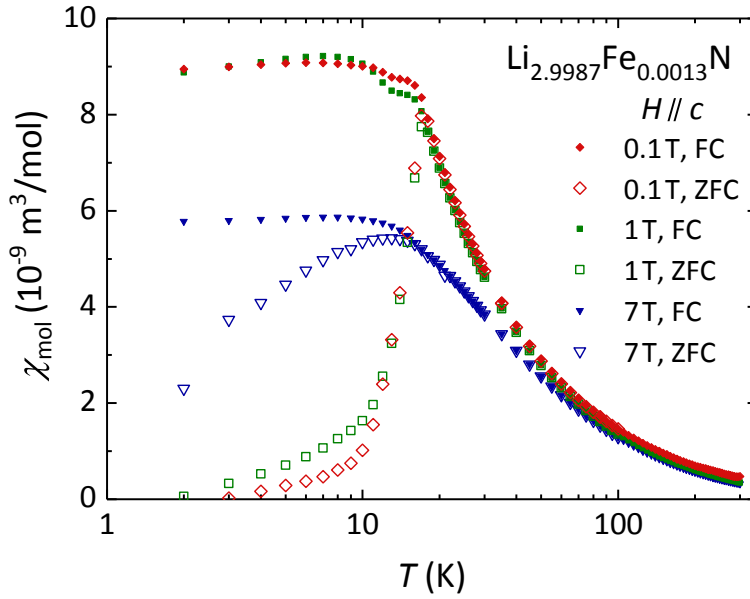


Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}(T)$  von  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  bei den angegebenen Magnetfeldern. Vor der Messung wurde im jeweilig angegebenen Feld (FC, geschlossene Symbole), beziehungsweise ohne Feld abgekühlt (ZFC, offene Symbole). Die Magnetisierung wurde beim anschließenden Aufwärmen gemessen.

Zur Untersuchung möglicher Wechselwirkungen ist in Abbildung 4.2 die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität  $\chi^{-1}(T)$  aufgetragen. Bis hin zur höchsten gemessenen Temperatur von 300 K wird eine leichte Krümmung der Kurve, abweichend vom Curie-Weiss (CW) Verhalten, beobachtet. Aus einer Anpassung der Curie-Weiss-Formel  $\chi = N\mu_0^2\mu_{\text{eff}}^2/[3k_{\text{B}}(T + \theta_{\text{CW}})]$  (mit der Curie-Weiss-Temperatur  $\theta_{\text{CW}}$ ) an die Daten im Bereich  $[150\text{ K}, 300\text{ K}]$  lässt sich ein effektives Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 6.3\mu_{\text{B}}$  pro Fe-Atom abschätzen, welches im Vergleich zum Spin-Only Wert  $\mu_{\text{eff}, J=S} = 3.87\mu_{\text{B}}$  einen signifikanten orbitalen Beitrag zum magnetischen Moment von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  zeigt.

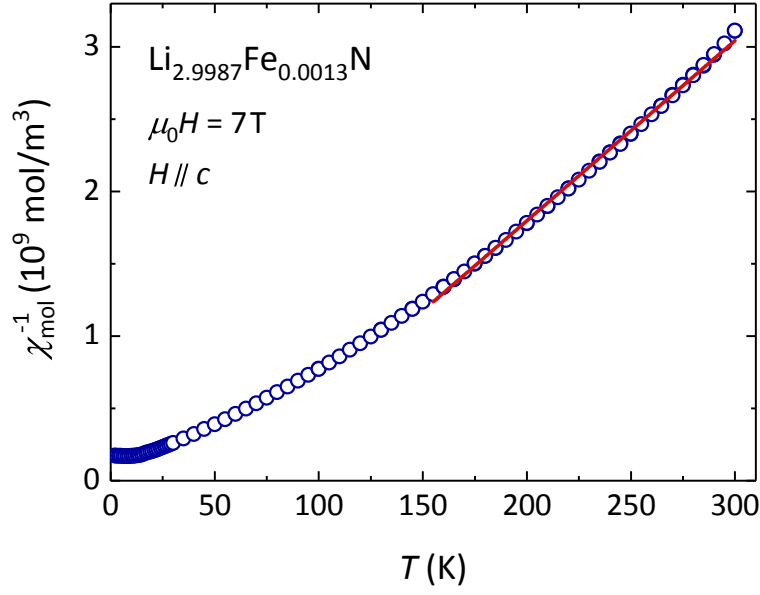


Abbildung 4.2: Inverse magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}^{-1}(T)$  nach dem Abkühlen in 7 T. Die Daten wurden in dem Intervall  $T = 150\text{--}300\text{ K}$  mit einem Curie-Weiss-Gesetz angefitet (rote Kurve), woraus sich ein effektives Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 6.3 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  abschätzen lässt. Die Krümmung von  $\chi^{-1}(T)$  über den gesamten Temperaturbereich zeigt jedoch, dass die Beschreibung der Daten durch ein CW-Verhalten nicht ausreichend ist.

Die Abweichung vom CW-Verhalten ist für Materialsysteme mit großer magnetischer Anisotropie zu erwarten. Sie kommt durch die Änderungen in der Boltzmann-Besetzung der niedrig liegenden magnetischen Niveaus zustande [34, 44]. Daher wurde der Erwartungswert der Magnetisierung explizit durch Boltzmann-verteilte Energieniveaus modelliert, die jeweils das Moment  $\mu(m_J) = gm_J\mu_{\text{B}}$  tragen:

$$\mu(T) = \sum_i \mu_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_{m_J=-J}^J g\mu_{\text{B}}m_J \exp\left(-\frac{E_{m_J} + gm_J\mu_{\text{B}}B}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (4.1.1)$$

mit

$$Z = \sum_i p_i = \sum_{m_J=-J}^J \exp\left(-\frac{E_{m_J} + gm_J\mu_{\text{B}}B}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (4.1.2)$$

Dabei bezeichnet  $E_{m_J}$  die Energiedifferenz des Zustandes  $|m_J\rangle$  zum Grundzustand. Die Magnetisierung  $M(T)$  bei  $\mu_0 H = 7\text{ T}$  (FC) ist in Abbildung 4.3a dargestellt. Die Daten lassen sich für Temperaturen  $T > 16\text{ K}$  perfekt durch Gleichung (4.1.1) beschreiben (durchgezogene rote Linie), wobei von einem Grundzustand mit  $J = 7/2$  und  $g = 1.43$  ausgegangen wurde und ein kleiner temperaturunabhängiger Offset ( $-2.9 \cdot 10^{-5}\text{ emu}$ )

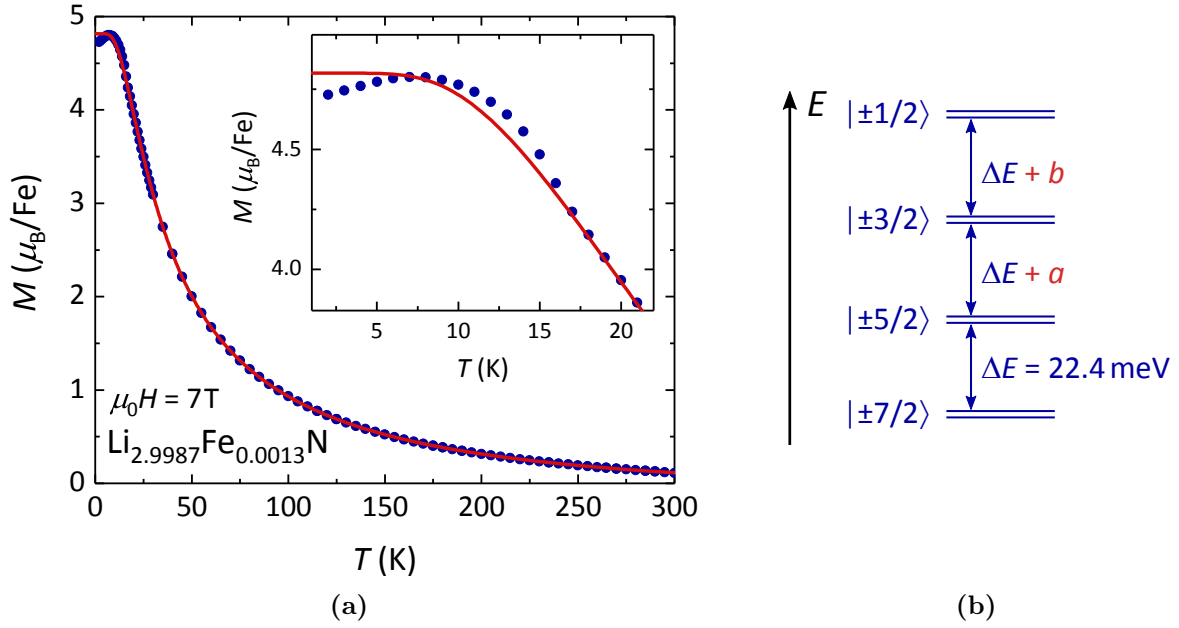


Abbildung 4.3: (a) Temperaturabhängige Magnetisierung  $M(T)$  von  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  nach Abkühlen in  $\mu_0 H = 7\text{ T}$ . Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung von Gleichung (4.1.1) an die Daten dar. Das Inset zeigt eine Vergrößerung für niedrige Temperaturen. (b) Illustration zur Ermittlung der zulässigen Abweichung von äquidistanten Niveaus (siehe Haupttext).

addiert wurde. Die Ursache dieser konstanten Offsetmagnetisierung ist bislang ungeklärt (der diamagnetische Beitrag von  $\text{Li}^+$  und  $\text{N}^{3-}$  wurde bereits abgezogen, siehe Abschnitt 2.5). Aufgrund der Dynamik der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen, auf welche später genauer eingegangen wird, wurde für die Anpassung das Temperaturintervall auf  $[30\text{ K}, 300\text{ K}]$  beschränkt. Um die Anzahl an Fit-Parametern zu reduzieren wurden die Energieniveaus äquidistant gewählt. Bei festem  $g$  musste die Fe-Konzentration, ausgehend von dem durch ICP ermittelten Wert, angepasst werden um eine gute Anpassung an die Daten zu erreichen. Diese konvergiert auf einen Wert von  $x = (0.12 \pm 0.01)\%$ , welcher in sehr guter Übereinstimmung mit der durch ICP bestimmten Konzentration von  $x = (0.13 \pm 0.01)\%$  ist. Der Abstand der Energieniveaus konvergiert für einen großen Bereich an Startwerten (2.5 meV bis 600 meV) verlässlich auf  $\Delta E_{\text{exp}} = (22.4 \pm 0.2)\text{ meV}$ . In Anbetracht der einfachen Modellierung, insbesondere da die Energieniveaus als äquidistant angenommen wurden, ist dieser Wert in guter Übereinstimmung mit den berechneten Niveaus für  $\text{Fe}^{1+}$ , welche nach [104] durch vier, in etwa äquidistante, Dubletts mit  $\Delta E_{\text{theo}} \approx 30\text{ meV}$  beschrieben werden können.

Aufgrund der Tatsache, dass die Energieniveaus in letztgenannter Rechnung nicht vollkommen äquidistant sind, sondern deren Abstand mit steigender Energie leicht zunimmt, wurde überprüft, ob eine kleine Abweichung von der Äquidistanz mit den gemessenen Daten verträglich ist. Hierzu wurde Gleichung (4.1.1) um die zwei Verschiebungen der Energielevel  $a$  und  $b$  erweitert, so dass die Konfiguration der in Abbildung 4.3b gezeigten entspricht. Die zuvor ermittelten Parameter, welche die beste Anpassung an die  $M(T)$ -Kurve erlauben, wurden fixiert und die Verschiebungen  $a$  und  $b$  einzeln variiert, bis die Fitkurve signifikante Abweichungen von den gemessenen Daten zeigte. Hierdurch wurden folgende Intervalle für  $a$  und  $b$  gefunden:  $a = [-1.3, +1.7]$  meV und  $b = [-1.7, +3.4]$  meV. Die leichte Asymmetrie der erlaubten Werte deutet an, dass der Niveauabstand in Richtung zunehmender Energie größer wird. Die in [104] berechneten relativen Abstände der Energieniveaus ( $\Delta E_{\pm 3/2, \pm 5/2} = 1.07 \cdot E_{\pm 5/2, \pm 7/2}$  und  $\Delta E_{\pm 1/2, \pm 3/2} = 1.13 \cdot E_{\pm 5/2, \pm 7/2}$ ) liegen innerhalb der durch  $a$  und  $b$  erlaubten Bereiche ( $[\Delta E_{\text{exp}} + \max(a)] = 1.08 \cdot \Delta E_{\text{exp}}$  und  $[\Delta E_{\text{exp}} + \max(b)] = 1.15 \cdot \Delta E_{\text{exp}}$ ).

Im Inset von Abbildung 4.3a ist eine Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs dargestellt, in der eine Abweichung der gemessenen Magnetisierung von der mittels Gleichung (4.1.1) berechneten, zu sehen ist. Die experimentellen Werte liegen für  $T < 8$  K zunächst unterhalb der theoretischen Kurve. Bei weiterer Zunahme der Temperatur nimmt die Magnetisierung jedoch langsamer ab, als theoretisch erwartet, bis beide Kurven ab  $T \approx 15$  K übereinstimmen. Die Abweichung der berechneten Kurve von den gemessenen Daten kann, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, durch die extreme (und temperaturabhängige) Dynamik der Magnetisierung erklärt werden.

Bei der tiefsten gemessenen Temperatur von 2 K kann selbst beim Abkühlen in einem Feld von 7 T nach mehr als zwei Stunden das thermische Gleichgewicht noch nicht erreicht werden (siehe Abbildung 4.4a). Wird nun beim anschließenden Messen aufgewärmt, so nimmt die thermische Energie zu und die Gleichgewichtsmagnetisierung ab, wodurch auch die Differenz zum Gleichgewichtswert abnimmt. Da diese Annäherung der Magnetisierung ans Gleichgewicht jedoch immer noch deutlich langsamer als die Temperaturerhöhung bei Messen und die damit einhergehende Veränderung des Gleichgewichtswertes stattfindet, kommt es bei einer gewissen Temperatur zum Schnittpunkt der Magnetisierungskurve mit der Gleichgewichtskurve. Für höhere Temperaturen nähert sich die Magnetisierung dann von oben ans Gleichgewicht an. Ab einer Temperatur von etwa 17 K ist die Relaxation schließlich schnell genug, um auf der Zeitskala des Experimentes stets ihren Gleichgewichtswert zu erreichen.

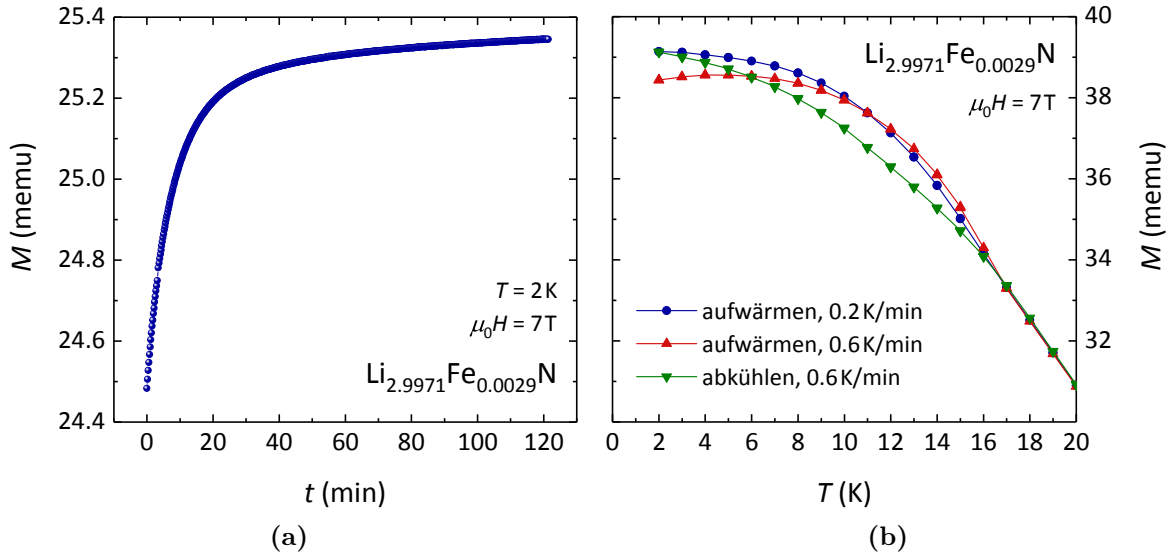


Abbildung 4.4: (a) Zeitliche Entwicklung der Magnetisierung bei  $T = 2\text{ K}$  nach dem Abkühlen in  $\mu_0 H = 7\text{ T}$ . Selbst nach mehr als zwei Stunden ist das thermische Gleichgewicht noch nicht erreicht, so dass die Relaxation der Magnetisierung andauert. (b) Temperaturabhängige Magnetisierungskurven, die im Abkühlen beziehungsweise Aufwärmen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aufgenommen wurden. Bei der langsamen Aufwärmkurve (blaue Kreise) wurde vor der ersten Messung 30 min gewartet.

Eine anschauliche Bestätigung dieser Erklärung ist in Abbildung 4.4b zu sehen. Diese zeigt drei Magnetisierungskurven einer Probe mit  $x = 0.29\%$ , die sich in der Geschwindigkeit und Richtung der Temperaturänderung unterscheiden. Für Temperaturen  $T > 16\text{ K}$  liegen alle Kurven übereinander, das heißt die Dynamik des Systems spielt hier auf der Zeitskala des Experimentes keine Rolle. Bei tieferen Temperaturen hingegen verursacht die langsame Zeitentwicklung der Magnetisierung das oben beschriebene Verhalten. Es kommt bei  $T \approx 11\text{ K}$  zu einem Schnittpunkt der beiden Kurven (blau und rot) die beim Aufwärmen mit verschiedenen Geschwindigkeiten gemessen wurden, da die Magnetisierung bei kleinerer Rate der Temperaturerhöhung (blau) näher am thermischen Gleichgewichtswert liegt. Die Magnetisierungskurve, die während des Abkühlens gemessen wurde (grün) bleibt für  $T \leq 16\text{ K}$  stets unterhalb des Gleichgewichtswertes, wodurch obige Erklärung weiter bestätigt wird.

Gleichung (4.1.1) berücksichtigt lediglich eine Aufspaltung der Energieniveaus im Einzelionenbild (verursacht durch Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung), jegliche Wechselwirkung der Ionen wird hingegen vernachlässigt. Dass sich die Magnetisierung dennoch von  $300\text{ K}$  bis  $16\text{ K}$  perfekt durch Gleichung (4.1.1) beschreiben lässt, zeigt die



gute Näherung des physikalischen Verhaltens von stark verdünntem  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  durch die Betrachtung von Eisen im Einzelionenbild.

Des Weiteren wurde die Kurve auf ähnliche Weise unter Verwendung von  $J = 4$  und  $g = 1.5$  gefittet, was nach Kapitel 2.4 einer Konfiguration mit 6 Elektronen im  $3d$ -Orbital durch zweifach positive Fe-Ionen entsprechen würde. Hier konnte jedoch keine sinnvolle Anpassung gefunden werden, was wiederum für den Oxidationszustand  $\text{Fe}^{1+}$  mit der Elektronenkonfiguration  $3d^7$  und  $J = 7/2$  ( $g = 1.43$ ) spricht.

## 4.2 Isotherme Magnetisierung

Abbildung 4.5 zeigt isotherme Magnetisierungskurven zweier Proben aus  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit  $x = 0.1\%$  bei verschiedenen Temperaturen. Da bei Felderhöhung ausgehend von  $H = 0$  bei tiefen Temperaturen keine Sättigung erreicht werden kann, wurden die Proben vor jeder Messung in  $\mu_0 H = 7\text{ T}$  abgekühlt.

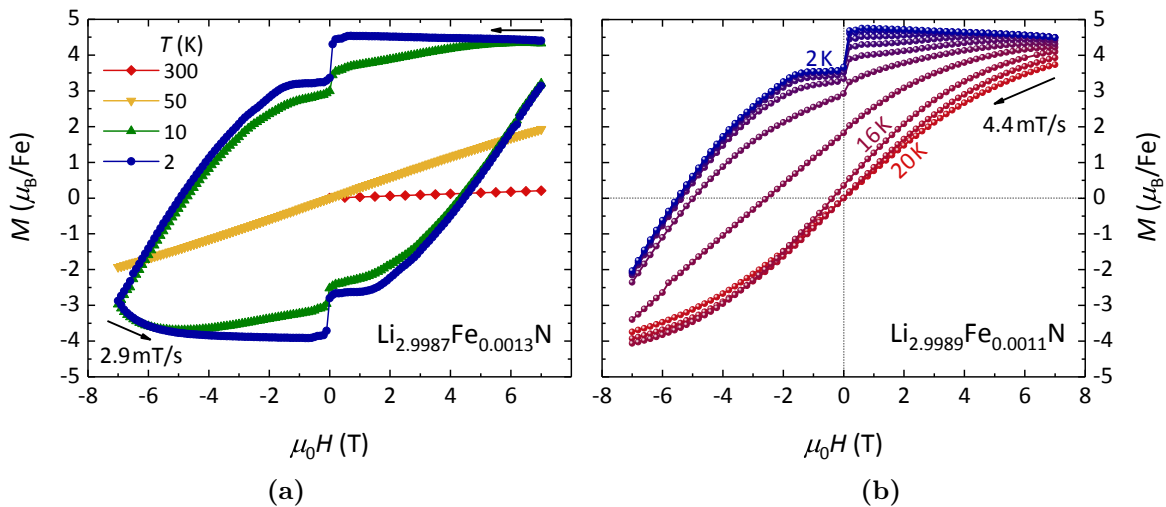


Abbildung 4.5: Isotherme Magnetisierung  $M(H)$  von  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  nach Abkühlen in  $\mu_0 H = 7\text{ T}$  auf die angegebenen Temperaturen. In (b) sind Messungen im ersten und zweiten Quadranten in Abständen von  $2\text{ K}$  dargestellt, die eine Bestimmung des temperaturabhängigen Koerzitivfeldes ermöglichen. Die Pfeile geben die Richtung der Feldänderung an. Die effektiven Sweep-Raten betragen  $2.9\text{ mT/s}$  in (a) beziehungsweise  $4.4\text{ mT/s}$  in (b).

In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass für Temperaturen oberhalb von  $T = 16\text{ K}$  die Magnetisierung der Probe auf der Zeitskala der Messung ihren Gleichgewichtswert erreicht (vergleiche Abbildung 4.3a). In Abbildung 4.5b ist zu sehen, dass sich für  $T \leq 16\text{ K}$ , in

Übereinstimmung mit den temperaturabhängigen Daten, eine Hysterese öffnet. Oberhalb dieser Temperatur verhalten sich die Proben paramagnetisch. Das Koerzitivfeld erreicht bei  $T = 2\text{ K}$  einen extrem hohen Wert von bis zu  $\mu_0 H_C = 5.5\text{ T}$ .

Ein Vergleich der Koerzitivfelder  $H_C$  mit Proben höheren Fe-Gehalts gemessen wurden [35], ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit abnehmender Fe-Konzentration  $x$  die Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen schwächer wird und  $H_C$  ab einer kritischen Temperatur ( $T \approx 15\text{ K}$  bei  $x = 0.1\%$ ) zunehmend abrupter abnimmt. Dies stellt einen weiteren Hinweis auf das „Einzelionenbild“ dar, denn Wechselwirkungen zwischen den Fe-Ionen (die mit höheren Fe-Anteilen  $x$  größer sein müssten) führen nicht für alle Temperaturen zu höheren Werten von  $H_C$ . Mit abnehmendem Fe-Gehalt  $x$  werden die temperaturabhängigen Absolutwerte von  $H_C$  bis zu einer kritischen Konzentration kleiner. Für  $x \leq 1.4\%$  ist die Temperaturabhängigkeit für  $T < 8\text{ K}$  jedoch so gering, dass sich die  $H_C(T)$ -Kurven schneiden und ab einer gewissen Temperatur das Koerzitivfeld einen größeren Wert annimmt, als bei Proben mit höherer Fe-Konzentration. Bemerkenswert ist, dass  $H_C$  für den niedrigsten Fe-Gehalt ( $x = 0.1\%$ ) wieder zunimmt, insbesondere aufgrund der Tatsache, dass die Sweep rate in diesem Fall sogar kleiner gewählt wurde, als bei den übrigen dargestellten Messungen. Auf dieses Verhalten wird im späteren Abschnitt 5.1 nochmals genauer eingegangen.

Die Sättigungsmagnetisierung bei  $T = 2\text{ K}$  beträgt  $M_{\text{sat}} \approx 4.6\mu_B$  pro Fe-Ion, wenn bei der Berechnung die Fe-Konzentration von  $x = 0.13\%$  verwendet wird, die mittels ICP-Messung bestimmt wurde. Wird der leicht abweichende Fe-Gehalt aus der Anpassung der temperaturabhängigen Magnetisierung ( $x = 0.12\%$ , vergleiche Abschnitt 4.1) herangezogen, welcher innerhalb des Fehlerbereichs der ICP-Messung liegt, so ergibt sich ein Wert von  $M_{\text{sat}} = 5\mu_B/\text{Fe}$ . Dieser entspricht dem vollen magnetischen Moment bei Hund'scher Kopplung des theoretisch vorhergesagten Gesamtbahndrehimpulses im Grundzustand von  $L = 2$  mit dem Gesamtspin  $S = 3/2$  [38, 90, 104]. Die perfekte Übereinstimmung mit dem berechneten Sättigungsmoment bei  $T = 2\text{ K}$  ist insbesondere auf Grund der Tatsache bemerkenswert, dass für die Anpassung der Magnetisierung im vorigen Abschnitt nur die Daten bei Temperaturen  $T \geq 30\text{ K}$  verwendet wurden.

Ausgehend vom feldgekühlten Zustand bei  $\mu_0 H = 7\text{ T}$  bleibt die Magnetisierung mit abnehmendem Magnetfeld annähernd konstant bis  $\mu_0 H \approx 0.5\text{ T}$  (vergleiche Abbildung 4.5). Die beobachtete leichte Zunahme lässt sich erneut mit der extremen Zeitab-

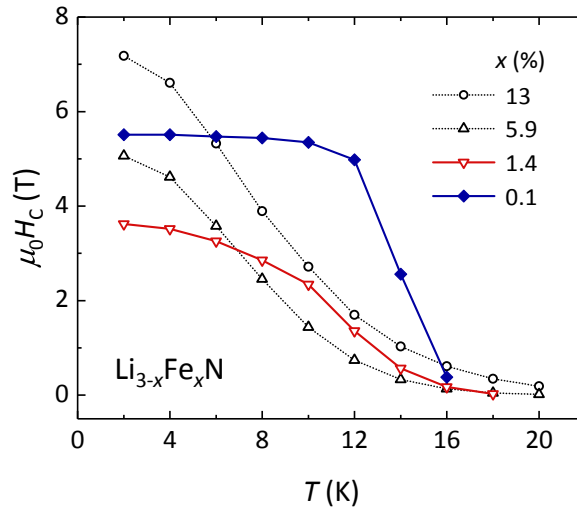


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes  $\mu_0 H_C$  von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  für verschiedene  $x$ . Die offenen Symbole zeigen Daten, die aus [35] entnommen und mit einer Sweep rate von 15 mT/s gemessen wurden. Mit abnehmendem  $x$  werden bis  $x = 1.4\%$  sowohl der Absolutwert von  $H_C$ , als auch dessen Temperaturabhängigkeit geringer. Die Probe mit der kleinsten Fe-Konzentration ( $x = 0.1\%$ , blaue gefüllte Symbole) wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einer effektiven Sweep rate von 4.4 mT/s gemessen. Diese zeigt bei  $T = 2\text{ K}$  ein höheres Koerzitivfeld als die Probe mit  $x = 5.9\%$ .

hängigkeit des Systems erklären. Da die Magnetisierung beim Abkühlen in 7 T selbst nach 2 Stunden noch relaxiert (vergleiche Abbildung 4.4a) – das magnetische Moment nimmt innerhalb dieser Zeitspanne um 3 % zu – ergibt sich der scheinbare diamagnetische Beitrag in der  $M(H)$ -Kurve bei  $T = 2\text{ K}$ . Man beachte, dass bei den gezeigten Daten bereits das Signal des Probenhalters, sowie der diamagnetische Anteil der Lithium- und Stickstoff-Ionen abgezogen wurden (vergleiche Abschnitt 2.5). Die langsame Relaxation des Systems ist auch für die (starke) Zunahme von  $|M|$  bei abnehmender Feldstärke ausgehend von  $\mu_0 H = -7\text{ T}$  verantwortlich, sowie für die Tatsache, dass die Hystereseschleife bei Erreichen von  $\mu_0 H = +7\text{ T}$  offen bleibt.

Für  $\mu_0 |H| < 0.5\text{ T}$  zeigen sich scharfe Sprünge in  $M(H)$ , insbesondere bei  $H = 0$ . Diese deuten auf ein Quantentunneln der Magnetisierung hin [42] und sollen im Folgenden genauer untersucht werden, wobei ein besonderes Augenmerk auf den Nullfeldsprung gelegt wird.

Abbildung 4.7a zeigt Hystereseschleifen, die bei  $T = 2\text{ K}$  mit verschiedenen Sweep rates aufgenommen wurden. Da in dieser Arbeit alle Magnetisierungsmessungen im DC-Modus durchgeführt wurden, werden effektive Sweep rates angegeben. Die starke Abhängigkeit der  $M(H)$ -Kurven, insbesondere des Koerzitivfeldes, von der Geschwindig-

keit des Feldsweeps unterstreicht die Tatsache, dass die Magnetisierung auf der Zeitskala des Experimentes langsam relaxiert und keine statische Ordnung darstellt. Zur genaueren Untersuchung der Sprünge in  $M(H)$  wird deren Ableitung  $dM/dH$  betrachtet (siehe Abbildung 4.7b). Um keine Strukturen zu übersehen, wurden die  $M(H)$ -Kurven vor der Ableitung nicht geglättet, sondern lediglich einzelne Punkte mit stark abweichenden Werten im Nachhinein bei der Darstellung ausgeblendet. Insbesondere im Bereich  $\mu_0|H| < 0.5\text{ T}$  fallen eine Vielzahl Peaks auf, die zu Sprüngen in  $M(H)$  korrespondieren. Lediglich der Sprung bei  $H = 0$  zeigt eine starke Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, mit der das Feld gefahren wird (vergleiche Abbildung 4.7a), was darauf hindeutet, dass die Relaxation bei den übrigen Sprüngen auf der Zeitskala des Experimentes schnell abläuft. Die starke Abhängigkeit des Nullfeldsprungs von der Sweep-rate legt nahe, dass es sich hierbei um ein Quantentunneln der Magnetisierung handelt. So steigert sich die Sprunghöhe in  $H = 0$  um 40 % bei einer Reduktion der Geschwindigkeit von  $0.39\text{ mT/s}$  auf  $0.19\text{ mT/s}$ .

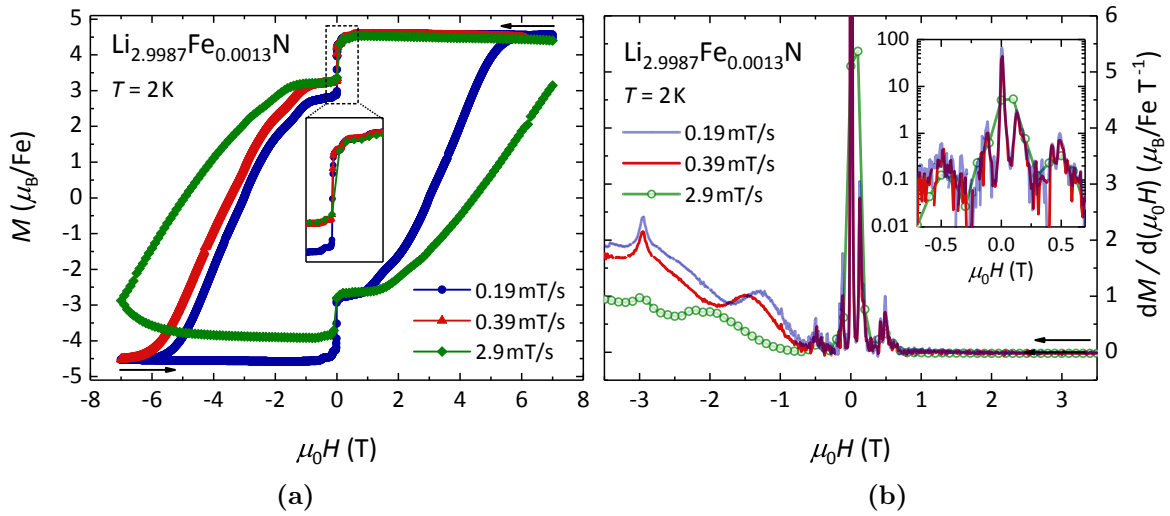


Abbildung 4.7: (a) Isotherme Magnetisierung  $M(H)$  von  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  bei  $T = 2\text{ K}$  für verschiedene Sweep-rates  $dH/dt$ . Bei der Geschwindigkeit von  $0.39\text{ mT/s}$  wurden nur zwei Quadranten der vollen Schleife gemessen. Das Inset zeigt eine Vergrößerung für kleine Magnetfelder. (b) Ableitung  $dM/dH$  der in (a) gezeigten Kurven für  $dH/dt < 0$ . Im Inset ist der Ausschnitt  $-0.7\text{ T} \leq \mu_0 H \leq +0.7\text{ T}$  vergrößert dargestellt.

Die Positionen der Sprünge verschieben sich jedoch nicht mit der Geschwindigkeit der Feldänderung. Die einzige Ausnahme bildet die breite Anomalie, die sich (für  $0.19\text{ mT/s}$ ) bei etwa  $\pm 1.3\text{ T}$  befindet und mit zunehmender Geschwindigkeit zu höheren

Feldwerten verschiebt. Die Ursache dieser Anomalie konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Der Peak in  $dM/dH$  bei  $\mu_0 H \approx -3 \text{ T}$  rührt hingegen vermutlich von einer zweiten Spezies her, die ferromagnetisch ordnet. Hinweise darauf zeigten sich in Experimenten von James Atkinson und Enrique delBarco, die diesen Peak nur beobachteten, wenn das Magnetfeld zuvor den entsprechenden Wert mit umgekehrtem Vorzeichen durchlaufen hatte [128]. Die fehlende Sweepratenabhängigkeit des Maximums bei  $-3 \text{ T}$  unterstützt dieses Szenario. Zudem nimmt dieser Peak mit steigender Fe-Konzentration an Intensität zu, wie später gezeigt wird (Abschnitt 5.1). Gemeinsam deutet dies darauf hin, dass diese zweite Spezies aus wechselwirkenden Fe-Ionen besteht, da deren mittlerer Abstand mit der Konzentration abnimmt. Abbildung 4.8 zeigt schematisch eine mögliche Überlagerung von  $M(H)$ -Kurven dieser zwei Spezies.

In Abbildung 4.9 ist die Ableitung  $dM/dH$  bei einer Sweeprate von  $0.19 \text{ mT/s}$  für beide Richtungen der Feldänderung dargestellt. Die beobachteten Kurven sind spiegelsymmetrisch. Bei Betrachtung beider Richtungen fällt zudem auf, dass die Peaks bei den annähernd gleichen positiven, wie negativen Feldwerten, das heißt bei  $\pm\mu_0|H_T|$ , auftreten. Die leichte Verschiebung gegenüber  $H = 0$  wird durch das remanente Magnetfeld der supraleitenden Spule des Magnetometers (vergleiche Abschnitt 2.5) verursacht.

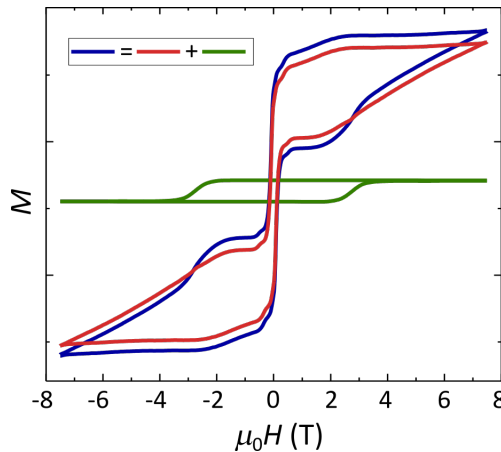


Abbildung 4.8: Schematische Skizze der möglichen Dekomposition einer gemessenen  $M(H)$ -Kurve (blau) in die Summe zweier hypothetischer Spezies. Während erstere (rot) für das beobachtete Tunneln der Magnetisierung verantwortlich ist, kommt es bei  $\mu_0 H \approx 3 \text{ T}$  zur magnetischen Ordnung in dem kleinen Anteil der zweiten Spezies (grün).

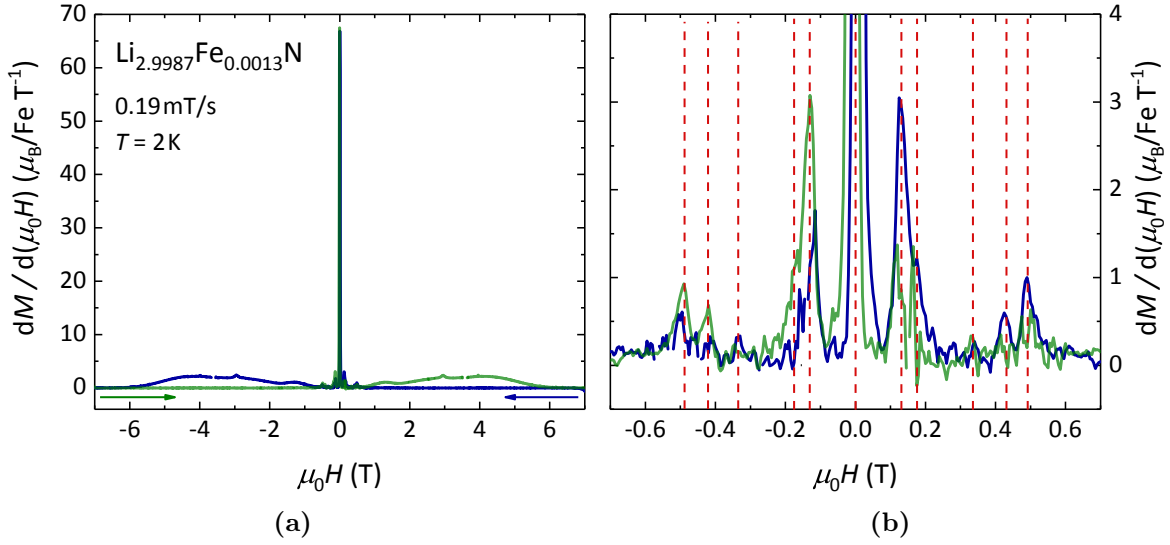


Abbildung 4.9: (a) Ableitung  $dM/dH$  der isothermen Magnetisierung von  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  bei  $T = 2 \text{ K}$  und einer effektiven Sweep-rate von  $0.19 \text{ mT/s}$  für  $dH/dT < 0$  (blau), sowie  $dH/dT > 0$  (grün). (b) Vergrößerter Bereich kleiner Felder. Die rot gestrichelten Linien markieren die Positionen der stärksten Peaks, welche in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind.

Im Rahmen einer genaueren Untersuchung des Nullfeldsprungs wurde außerdem eine Messung mit stark erhöhter Punktdichte durchgeführt (siehe Abbildung 4.10). Dabei konnten weitere Sprünge beobachtet werden, die eine Art Feinstruktur des Nullfeldsprungs darstellen. Die Sprungpositionen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Vor Berechnung der in Abbildung 4.10b gezeigten Ableitung wurde der in der Software Origin2017 implementierte Savitzky-Golay-Algorithmus verwendet, um die Kurve leicht zu glätten. Die hierzu gewählten Parameter sind: 10 Punkte im Fenster, polynomiale Ordnung 2.

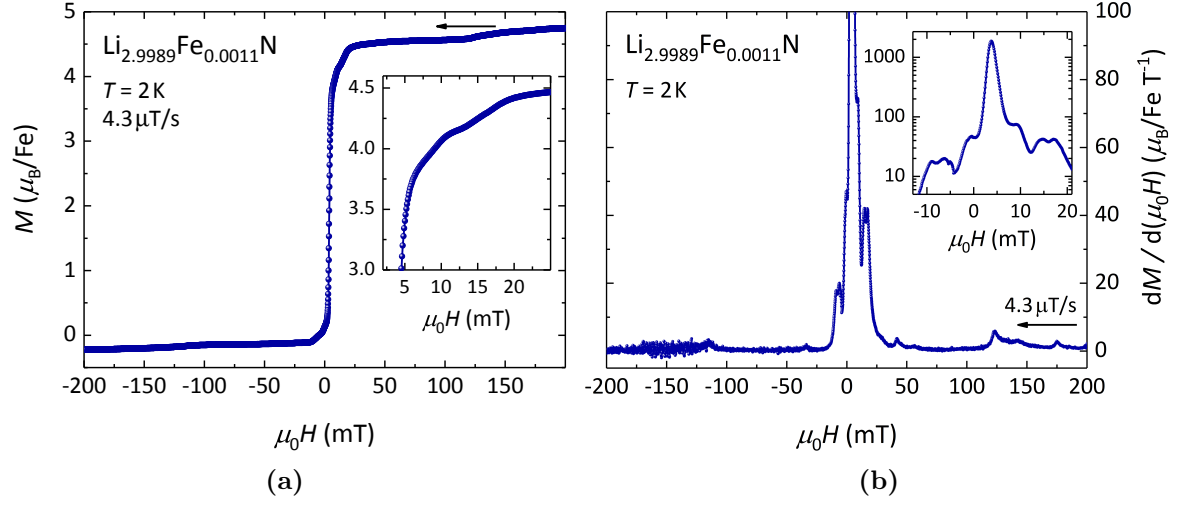


Abbildung 4.10: Isotherme Magnetisierung  $M(H)$  (a), sowie deren Ableitung  $dM/dH$  (b) mit vergrößert dargestellten Ausschnitten für kleine  $H$  in den Insets. Vor Berechnung der Ableitung wurde die  $M(H)$ -Kurve leicht geglättet (siehe Haupttext).

aus $d(\mu_0 H)/dt$	$\pm \mu_0  H_T $ (mT)										
190 $\mu\text{T/s}$ (Abb. 4.9b)						130		175	335	425	490
4.3 $\mu\text{T/s}$ (Abb. 4.10b)	5	10	13	38	52	120	140	170			

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Sprünge in  $M(H)$  bei  $H \neq 0$ , die aus den in Abbildung 4.9b und 4.10b gezeigten Ableitungen ermittelt wurden. Zur Korrektur der kleinen Verschiebung durch das remanente Feld des SQUID-Magneten von  $\approx 4$  mT wurden die Positionen symmetrisiert.

Die hohe Anzahl der Sprünge in  $M(H)$ , sowie die Tatsache, dass diese nicht äquidistant sind, lässt die simple Zuordnung der Sprünge zu den Übergängen des Multipletts  $J = 7/2$ , mit  $\Delta m_J = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ , wie sie für Einzelmolekül- und Einzelionenmagneten oft Anwendung findet (vergleiche [8, 66, 129, 130]), nicht zu. Eine einfache Abschätzung zeigt, dass der Übergang zwischen den elektronischen Niveaus  $m_J = -7/2$  nach  $m_J = -5/2$  nicht für einen Sprung bei kleinen Feldwerten verantwortlich sein kann: Bei Verwendung der berechneten elektronischen Niveaus von  $\text{Fe}^{1+}$  aus [104] [ $E(|\pm m_J\rangle) = 0, 30, 62, 96$  meV] kann unter Einbezug der Zeeman-Energie  $E_{\text{Zeeman}} = -\mu_B m_J g \mu_0 H$  das in Abbildung 4.11 gezeigte Energieniveauschema konstruiert werden. Hierzu wurde von einem Grundzustand mit  $J = 7/2$ , sowie  $g = 1.43$  ausgegangen. Es zeigt sich, dass die Zustände erst bei wesentlich höheren Feldwerten entartet sind (erster Kreuzungspunkt bei  $\mu_0 H \approx 60$  T), als es die beobachteten Sprünge erwarten lassen. Auch bei

Verwendung von äquidistanten Niveaus mit dem experimentell bestimmten Energieabstand  $\Delta E = 22.4\text{ meV}$  (vergleiche Abschnitt 4.1) ergeben sich keine grundlegenden Veränderungen. Der erste Kreuzungspunkt liegt dann bei  $\mu_0 H \approx 45\text{ T}$ .

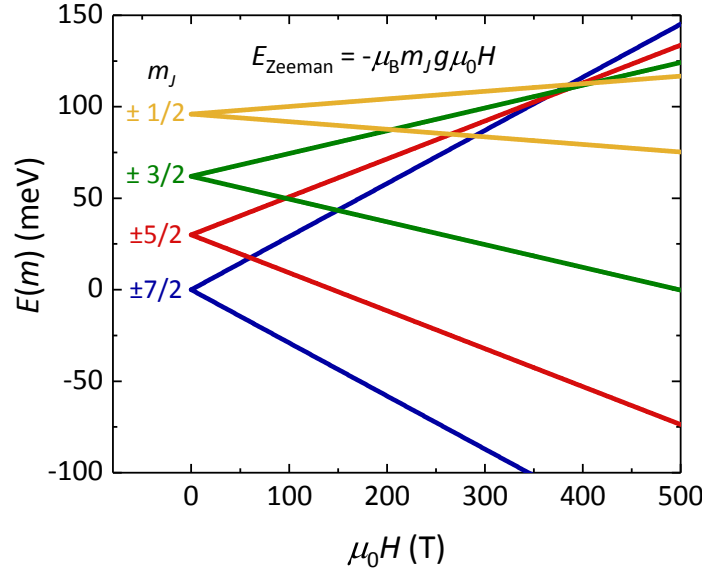


Abbildung 4.11: Zeemanaufspaltung der elektronischen Energieniveaus bei Verwendung der Werte für  $\text{Fe}^{1+}$  aus [104]:  $E = 0, 30, 62, 96\text{ meV}$  für  $m_J = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ , mit  $g = 1.43$ .

Eine mögliche Erklärung für die Vielzahl der Sprünge ist die mehrfache Aufspaltung der Energieniveaus durch Hyperfeinfelder der verschiedenen Atome, wie sie beispielsweise in Lanthanoid-SIMs beobachtet werden konnte [23,131,132]. Aus diesem Grund wurden Proben synthetisiert, bei denen isotopensubstituierte Ausgangsmaterialien zum Einsatz kamen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6 diskutiert. Eine weitere Möglichkeit stellen kollektive Tunnelvorgänge dar, auf die in Abschnitt 5.1 genauer eingegangen wird. Der Rest dieses Kapitels widmet sich hingegen der genaueren Untersuchung des Magnetisierungssprungs bei  $H = 0$ .

### 4.2.1 Magnetisierung im transversalen Feld

Zum eindeutigen Beweis für ein Quantentunneln der Magnetisierung kann ihr Verhalten im transversalen Magnetfeld untersucht werden. Abbildung 4.12 zeigt einen Ausschnitt der  $\mu_0 H_z$ -Hysteresekurven von  $\text{Li}_{2.994}\text{Fe}_{0.006}\text{N}$  in transversalen Magnetfeldern  $\mu_0 H_x = 0\text{--}40\text{ mT}$ . Die Messungen wurden an einem Mikro-Hall-Effekt-Magnetometer mit Vektormagnet von James Atkinson und Enrique del Barco an der University of



Central Florida durchgeführt [39]. Das longitudinale Feld  $H_z$  wurde entlang der Achse leichter Magnetisierung ( $H_z \parallel c$ ) mit einer Geschwindigkeit von  $\mu_0 dH_z/dt = 4.2 \text{ mT}$  gefahren, während das transversale Feld  $H_x$  entlang der harten Ebene ausgerichtet war ( $H_x \perp c$ ).

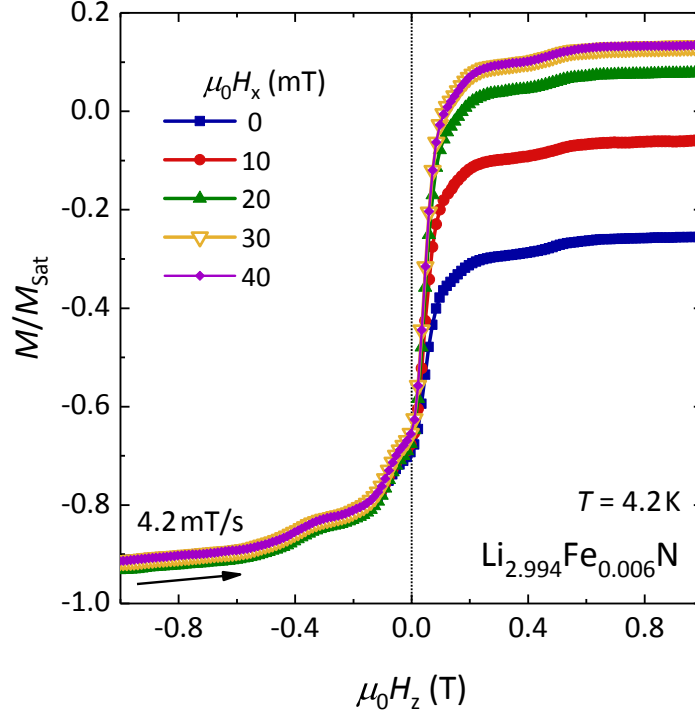


Abbildung 4.12: Isotherme Magnetisierung von  $\text{Li}_{2.994}\text{Fe}_{0.006}\text{N}$  entlang der leichten Achse ( $M \parallel H_z \parallel c$ ) unter dem Einfluss transversaler Magnetfelder ( $H_x \perp c$ ) für  $dH/dt > 0$ . Messung von J. Atkinson und E. del Barco, nach M. Fix *et al.* [39].

Der Nullfeldsprung wird bereits in sehr kleinen Feldern ( $\mu_0 H_x = 10 \text{ mT}$ ) stark erhöht und sättigt bei  $\mu_0 H_x \approx 30 \text{ mT}$ . Die weiteren Sprünge zeigen eine wesentlich schwächere Abhängigkeit vom transversalen Magnetfeld und konnten daher nicht sinnvoll weiter ausgewertet werden.

Die Abhängigkeit des Nullfeldsprungs von kleinen transversalen Magnetfeldern zeigt, dass bei  $H_z = 0$  eine scharfe Tunnelresonanz vorliegt. Die starke Zunahme der Sprunghöhe mit der Stärke von  $H_x$  ist für einen halbzahligen Spin zu erwarten [66]. Dass der Sprung bei  $H_z = 0$  auch ohne extern angelegtes transversales Magnetfeld auftritt, zeigt jedoch das Vorhandensein interner Transversalfelder, ohne welche die Tunnelaufspaltung  $\Delta = 0$  sein müsste [66] (vergleiche Abschnitt 2.2.3).

### 4.2.2 Tunnelaufspaltung und Bestimmung der Anisotropiekonstante

Zur genaueren Untersuchung der internen Transversalfelder wurde die Abhängigkeit der Tunnelaufspaltung von der Initialmagnetisierung, das heißt der Magnetisierung vor dem Sprung, analysiert. Hierzu wurde eine Probe aus  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  in verschiedenen Magnetfeldern auf  $T = 2\text{ K}$  abgekühlt, so dass die Magnetisierung vor dem anschließenden Feldsweep unterschiedliche Werte annimmt. Sind (transversale) Dipolwechselwirkungen zwischen den Eisenionen vorhanden, so müsste die Tunnelaufspaltung  $\Delta$  mit der Anfangsmagnetisierung zunehmen [65]. Abbildung 4.13 zeigt die aus der Landau-Zener-Formel (2.2.7) ermittelten Werte für  $\Delta$  als Funktion der Initialmagnetisierung  $M_{\text{In}}$  (rote Kreise, obere  $x$ -Achse). Es kann keine wesentliche Abhängigkeit dieser beiden Größen beobachtet werden. Die kleinen Abweichungen in  $\Delta$  sind vermutlich auf Ungenauigkeiten bei der Abschätzung der Sprunghöhe zurückzuführen. Diese wird durch die zusätzlichen Magnetisierungssprünge bei kleinen Feldern deutlich erschwert. Letztendlich scheinen zumindest die transversalen Komponenten etwaiger Dipolfelder bei kleinen Fe-Konzentrationen eine eher vernachlässigbare Rolle zu spielen.

Zum Vergleich ist die Sweepratenabhängigkeit von  $\Delta$  gezeigt (blaue Symbole, untere  $x$ -Achse).  $M_{\text{In}}$  wurde bei diesen Messungen in etwa konstant gehalten (relative Abweichungen  $< 10\%$ ). Die ungefüllten Symbole stellen Werte dar, die aus den Magnetisierungskurven in [35] ( $\text{Li}_{2.9968}\text{Fe}_{0.0032}\text{N}$ ) berechnet wurden. In Anbetracht der Tatsache, dass sich die Messmethode sowie die Fe-Konzentration in [35] von der eigenen Arbeit unterscheiden, zeigen die Werte eine sehr gute Übereinstimmung. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 erläutert, ist die Landau-Zener-Formel (2.2.7) nur gültig für ausreichend hohe Sweepraten. Die Abhängigkeit der berechneten Aufspaltung von der Sweeprate zeigt also, dass dieses Kriterium für die vorliegenden Messungen noch nicht erfüllt ist. Erst ab einer Geschwindigkeit von  $\mu_0 dH/dt \gtrsim 15\text{ mT/s}$  scheint die berechnete Tunnelaufspaltung zu sättigen. Eine ausreichend hohe Punktdichte zur Bestimmung der Sprunghöhe ist jedoch bei der vorwiegend verwendeten Messmethode (DC-Messung) nur für kleine Sweepraten möglich. Deshalb wurde die Tunnelaufspaltung dennoch mittels Gleichung (2.2.7) berechnet, wobei vor allem die relative Entwicklung von  $\Delta$  und nicht deren Absolutwert betrachtet werden sollte. Alternativ wurde im VSM-Modus des Magnetometers gemessen. Die ermittelten Werte decken sich mit [35] (blaue Kreise in Abbildung 4.13). Da die Magnetisierung im DC-Modus jedoch mit deutlich höhe-

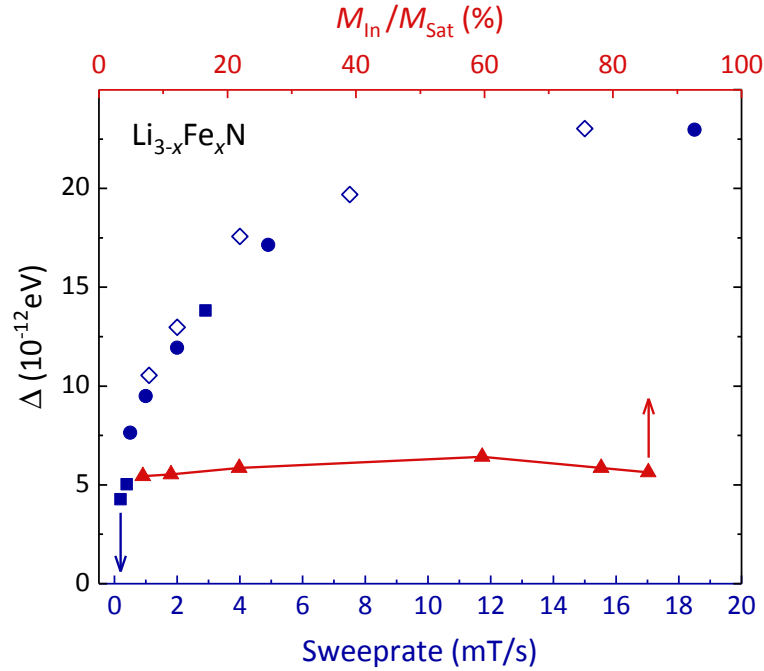


Abbildung 4.13: Tunnelaufspaltung  $\Delta$  als Funktion der Initialmagnetisierung  $M_{\text{In}}$  bei  $T = 2$  K ( $\text{Li}_{2.9977}\text{Fe}_{0.0023}\text{N}$ ,  $\mu_0 dH/dt = 0.4$  mT/s, rote Dreiecke, obere  $x$ -Achse), sowie in Abhängigkeit der Sweeprate (blaue Symbole, untere  $x$ -Achse): Die gefüllten Symbole stammen aus eigenen Experimenten, wobei die Quadrate aus DC-Messungen an  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  bei  $T = 2$  K und die Kreise aus VSM-Messungen an  $\text{Li}_{2.9982}\text{Fe}_{0.0018}\text{N}$  bei  $T = 4$  K ermittelt wurden. Die ungefüllten Symbole wurden aus den Magnetisierungssprüngen berechnet, die [35] entnommen wurden ( $\text{Li}_{2.9968}\text{Fe}_{0.0032}\text{N}$ ,  $T = 2$  K).

rer Auflösung und Signal-Rausch-Verhältnis aufgezeichnet werden kann, wurde in den nachfolgend dargestellten Messungen stets auf diese Methode zurückgegriffen, da das Mess-Signal aufgrund der geringen Fe-Konzentrationen sehr klein ist.

Abbildung 4.14a zeigt die Entwicklung von  $\Delta$  im transversalen Magnetfeld ( $H_x \perp c$ ), welche aus den Sprunghöhen in Abbildung 4.12 berechnet wurde. Die Tunnelaufspaltung nimmt bis  $\mu_0 H_x = 30$  mT stark zu und sättigt bei etwa ihrem doppelten Wert für  $\mu_0 H_x \geq 30$  mT. Für die folgende Betrachtung wird davon ausgegangen, dass das System eine axiale Anisotropie mit dem Anisotropieparameter  $D$  (siehe Abschnitt 2.2.1) besitzt und durch den Hamiltonoperator (2.2.5) (mit  $J \equiv S$ ) beschrieben werden kann. Für kleine Werte von  $H_x$  ( $H_x \ll H_A = 2DJ/(g\mu_B)$ , mit dem Anisotropiefeld  $H_A$ ) lässt sich dann die Transversalfeldabhängigkeit der Tunnelaufspaltung  $\Delta(H_x)$  zwischen

Zuständen mit Projektionsquantenzahlen  $\pm m$  für  $H_z = 0$  störungstheoretisch berechnen [133, 134]:

$$\Delta = \frac{2D}{[(2m-1)!]^2} \cdot \frac{(J+m)!}{(J-m)!} \left( \frac{g\mu_B\mu_0 H_x}{2D} \right)^{2m}. \quad (4.2.1)$$

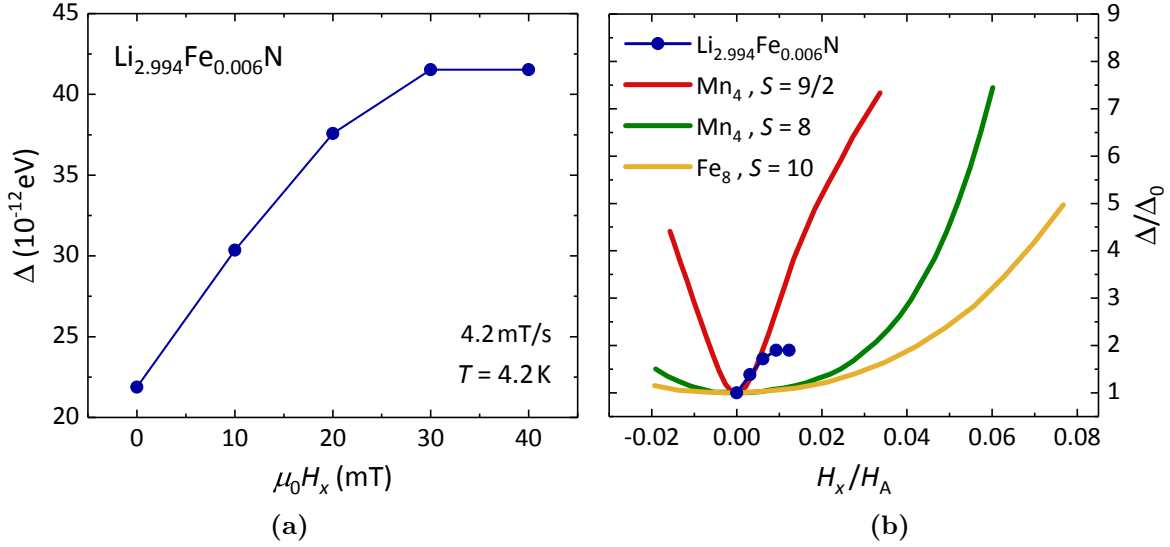


Abbildung 4.14: (a) Tunnelaufspaltung  $\Delta$  als Funktion eines transversalen Magnetfeldes ( $H_x \perp c$ ).  $\Delta$  nimmt mit  $H_x$  schnell zu und sättigt für  $\mu_0 H_x > 30 \text{ mT}$ . (b)  $\Delta(H_x)$  im Vergleich mit anderen Molekularmagneten (nach [66]). Die Tunnelaufspaltung ist über  $\Delta(H_x = 0)$  normalisiert und das transversale Feld über das Anisotropiefeld  $H_A = 2DJ/(g\mu_B)$ .

Bei tiefen Temperaturen (und in  $H_z = 0$ ) findet Tunneln nur zwischen dem Grundzustandsdublett statt, daher wird  $m = J$  gewählt. Wird ferner  $J = 7/2$  gesetzt, so ergibt sich für die Tunnelaufspaltung:

$$\Delta = \frac{(\mu_0 H_x)^7}{D^6} \cdot 4.1 \cdot 10^{-33} (\text{eV/T})^7. \quad (4.2.2)$$

Unter der Annahme, dass das transversale Magnetfeld sich aus dem von außen angelegten Feld  $H_{x,\text{ext}}$ , sowie einem intrinsischen Transversalfeld  $H_{x,\text{int}}$  zusammensetzt, kann somit aus einer Messung mit angelegtem Transversalfeld ( $H_{x,\text{ext}} \neq 0$ ), sowie der Messung mit  $H_{x,\text{ext}} = 0$ , ein Wert für  $H_{x,\text{int}}$ , sowie für  $D$  aus den experimentell ermittelten Werten für  $\Delta$  abgeschätzt werden:

$$\mu_0 H_{x,\text{int}} = \frac{\mu_0 H_{x,\text{ext}}}{(\Delta_{H_x \neq 0}/\Delta_{H_x=0})^{1/7} - 1}, \quad (4.2.3a)$$

$$D = \left( \frac{[\mu_0(H_{x,\text{int}} + H_{x,\text{ext}})]^7}{\Delta} \cdot 4.1 \cdot 10^{-33} (\text{eV/T})^7 \right)^{1/6}. \quad (4.2.3b)$$

Für das interne Transversalfeld ergibt sich hieraus  $H_{x,\text{int}} \approx 209 \text{ mT}$ , während für die Anisotropie ein Wert von  $D \approx 38 \text{ } \mu\text{eV}$  bestimmt wurde. Damit liegt  $D$  in der Größenordnung typischer SMMs ( $\text{Fe}_8$ :  $25.2 \text{ } \mu\text{eV}$  [135];  $\text{Mn}_4$  ( $S = 9/2$ ):  $59 \text{ } \mu\text{eV}$ , beziehungsweise  $\text{Mn}_4$  ( $S = 8$ ):  $37 \text{ } \mu\text{eV}$  [66];  $\text{Mn}_{12}$ :  $51 \text{ } \mu\text{eV}$ ) [136]. Als Ursache für interne Transversalfelder kommen Dipol- oder Hyperfeinfelder in Frage [61, 137, 138]. Außerdem können Verkippungen der Kristallite oder eine ungenaue Orientierung der Probe bezüglich des Magnetfeldes (leichte Achse nicht vollkommen parallel zum Feld) transversale Komponenten erzeugen [61, 69]. Wie bereits in Abbildung 4.13 gezeigt, scheinen Dipolfelder eine eher untergeordnete Rolle zu spielen. Bei statistischer Verteilung der Fe-Ionen in  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  haben diese einen mittleren Abstand von  $\approx 3.6 \text{ nm}$  entlang der x-Achse des Kristalls beziehungsweise  $\approx 3.8 \text{ nm}$  entlang  $c$ . Somit beträgt das Dipolfeld eines Fe-Ions mit dem vollen Moment von  $5 \mu_B$  am Ort eines benachbarten Ions im mittleren Abstand tatsächlich lediglich  $0.10 \text{ mT}$  entlang  $a$ , beziehungsweise  $0.17 \text{ mT}$  entlang  $c$ . Eine starke Verkippung der N–Fe–N-Strukturen gegeneinander ist als Ursache interner Transversalfelder ebenfalls eher unwahrscheinlich, da sich aus Experimenten von James Atkinson und Enrique delBarco, bei denen der Feldvektor in der z–y-Ebene rotiert wurde, die c-Achse als Richtung leichter Magnetisierung identifizieren lässt [128]. Auch eine unbeabsichtigte Verkippung der Probe um  $1\text{--}2^\circ$  erzeugt kurz vor dem Sprung ( $\mu_0 H_z < 30 \text{ mT}$ ) eine transversale Feldkomponente von weniger als  $1 \text{ mT}$ . Die Möglichkeit einer Hyperfeinwechselwirkung schließlich wird ausführlicher in Kapitel 6 untersucht.

In Abbildung 4.14b ist die Entwicklung von  $\Delta$  mit  $H_x$  im Vergleich mit drei Molekularmagneten gezeigt. Während die Tunnelaufspaltung im Nullfeld ( $H_z = 0$ ) für ganzzahlige Spins nur sehr schwach vom transversalen Magnetfeld abhängt, nimmt sie für halbzahlige Spins schon in sehr kleinen Feldern stark zu [130, 137]. Dies festigt die Annahme, dass  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  über einen halbzahligen Spin von  $J = 7/2$  beschrieben werden kann. Während  $\Delta$  bei den gezeigten SMMs jedoch im transversalen Feld um ein vielfaches zunimmt, sättigt es im Fall von  $\text{Li}_{2.994}\text{Fe}_{0.006}\text{N}$  bereits bei etwa  $2\Delta_0$ . Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass  $\Delta$  bereits in  $H_x = 0$  aufgrund des großen intrinsischen Transversalfeldes einen relativ hohen Wert hat ( $\Delta_0 = 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ eV}$ ) und schon durch das Anlegen eines kleinen zusätzlichen Transversalfeldes zur Sättigung kommt. Die Auswertung der Sprunghöhe wurde zudem durch die sehr niedrige Datendichte im

Transversalfeld-Experiment ( $\Delta H_z \approx 15\text{ mT}$  zwischen den Messpunkten) erschwert. So konnte der Übergang nur sehr grob abgeschätzt werden, obwohl der eigentliche Sprung sehr viel schärfer wäre, wie beispielsweise in Abbildung 4.7 zu sehen ist. Damit ist die Wahrscheinlichkeit  $\delta P$  und somit auch  $\Delta$  eigentlich kleiner als hier berechnet. Die Änderung in  $\Delta$  mit  $H_x$  wird hingegen größer.

Die Berechnung von  $H_{x,\text{int}}$  und  $D$  aus Gleichung (4.2.3) sollte jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da einige zentrale Annahmen getroffen wurden. Eine entscheidende Grundannahme ist, dass das System  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  durch den Hamiltonian (2.2.5) beschrieben werden kann. Das heißt, das (externe und intrinsische) Magnetfeld stellt den einzigen transversalen Term dar, der ein Tunneln der Magnetisierung ermöglicht. Dies setzt voraus, dass jegliche Anisotropie im Kristallfeld der Umgebung, die weitere Terme im Hamiltonoperator erzeugen würde, vernachlässigt werden kann. Eine weitere Annahme ist die Gültigkeit der Landau-Zener-Formel [Gleichung (2.2.7)], die insbesondere eine ausreichend hohe Sweep rate voraussetzt. Dies ist jedoch, wie in Abbildung 4.13 gezeigt, für die Sweep rate im Transversalfeld-Experiment ( $4.2\text{ mT/s}$ ) nur annähernd der Fall.

Ein Indiz für die vernachlässigbare Auswirkung symmetriebedingter transversaler Anisotropie ergibt sich aus der Messung der Modulation der Tunnelwahrscheinlichkeit in der Ebene harter Magnetisierung, die von James Atkinson und Enrique del Barco durchgeführt wurden [39]. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie der Fe-Plätze in  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  (Wyckoff 1b) mit der Punktgruppe  $D_{6h}$ , kann die vom Kristallfeld erzeugte Anisotropie, wie in Abschnitt 2.2.3 erläutert, durch  $\mathcal{H}_{\text{CF}} = B_2^0\mathcal{O}_2^0 + B_4^0\mathcal{O}_4^0 + B_6^0\mathcal{O}_6^0 + B_6^6\mathcal{O}_6^6$  beschrieben werden [139] (wobei  $D = 3B_2^0$  [140, S. 412, 424]). Lediglich der Stevens-Operator  $\mathcal{O}_6^6 = \frac{1}{2}(J_+^6 + J_-^6)$  [46], mit  $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ , stellt einen Term dar, der nicht mit  $J_z$  vertauscht und damit ein QTM erzeugen kann. Explizit erlaubt  $\mathcal{O}_6^6$  Prozesse mit  $\Delta m = \pm 6$ , das heißt für  $J = 7/2$  wird der Zustand  $|m_J\rangle = |7/2\rangle$  mit  $|-5/2\rangle$  und  $|-7/2\rangle$  mit  $|+5/2\rangle$  gemischt [139, 141, 142] (vergleiche Abbildung 4.15). Der Operator  $\mathcal{O}_6^6$  erzeugt drei harte und drei mittlere Achsen in der Ebene harter Magnetisierung, zwischen welchen jeweils ein Winkel von  $30^\circ$  liegt. Daher hängt die Tunnelaufspaltung vom azimutalen Winkel  $\phi$  des angelegten Transversalfeldes ab und sollte eine sechsfache Modulation zeigen [77]. Wird das transversale Feld entlang einer mittleren Achse angelegt, so wird die Tunnelaufspaltung größer sein, als beim Anlegen des Feldes entlang einer harten Achse. Eine solche Winkelabhängigkeit konnte jedoch innerhalb der Auflösungsgrenze des Experimentes nicht beobachtet werden, wie in Abbildung 4.16 zu sehen ist. Dabei wurde ein transversaler Feldvektor mit fester Größe ( $\mu_0|H_T| = 20\text{ mT}$ )

in der x–y-Ebene rotiert und jeweils die Höhe des Nullfeldsprungs beim Sweep des longitudinalen Feldes  $H_z$  ausgewertet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten  $\delta P$  können über einen Sinusverlauf beschrieben werden. Diese einzählige Modulation resultiert aus einer geringen Fehlorientierung der Ebene der Feldrotation bezüglich der harten Anisotropie-Ebene. Leider kann daraus jedoch keine obere Schranke für den Parameter  $B_6^6$  abgeschätzt werden, da bislang keine analytische Formel zur Berechnung der erwarteten Aufspaltung existiert [143].

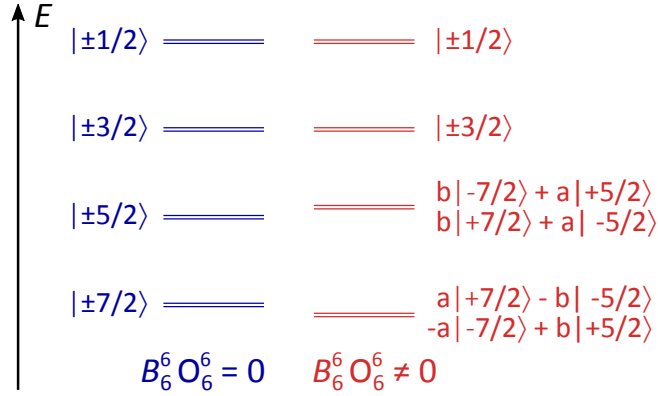


Abbildung 4.15: Wirkung des Stevensoperators  $\mathcal{O}_6^6$  auf die elektronischen Zustände, die über Dubletts mit  $|\pm m_J\rangle$  beschrieben werden (links). Für  $B_6^6 \mathcal{O}_6^6 \neq 0$  werden die Zustände  $|m_J\rangle = |7/2\rangle$  mit  $|-5/2\rangle$  und  $|-7/2\rangle$  mit  $|+5/2\rangle$  gemischt. Die erzeugten Linearkombinationen bleiben paarweise entartet, eines dieser Dubletts wird jedoch zu höheren Energien, das andere zu niedrigeren Energien verschoben (Rechnung siehe Anhang A). Zum Erhalt der Normierung gilt  $a^2 + b^2 = 1$ .

Die wohl entscheidendste Annahme für die Gültigkeit der Formel (4.2.1) ist jedoch, dass die Anisotropie über einen quadratischen Term in  $J_z$  dargestellt werden kann, das heißt  $DJ_z^2$ . Dies ist jedoch im Widerspruch zu der Annahme, dass die Anisotropie beinahe ausschließlich durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung verursacht wird, die zu den in [104] berechneten, annähernd äquidistanten, Energieniveaus führt. Tatsächlich konnte kein Hinweis auf eine quadratische Anisotropie gefunden werden. Ein Ausdruck, der die Transversalfeldabhängigkeit der Tunnelaufspaltung analog zu Gleichung (4.2.1) beschreibt, jedoch für die durch Spin-Bahn-Kopplung erzeugten äquidistanten Energieniveaus [34, 37, 144], ist in der derzeitigen Literatur nicht zu finden.

Gegen Ende der Arbeit wurde die in Abschnitt 2.5 vorgestellte Modifikation des SQUID-Magnetometers vorgenommen, mit Hilfe derer durch eine Spule ein zum Feld des Magnetometers  $H_z$  senkrechtes Magnetfeld  $H_x$  erzeugt werden kann. Erste Messungen zeigen, dass bereits die kleinen Transversalfelder  $H_x$  (anhand der Spulengeometrie

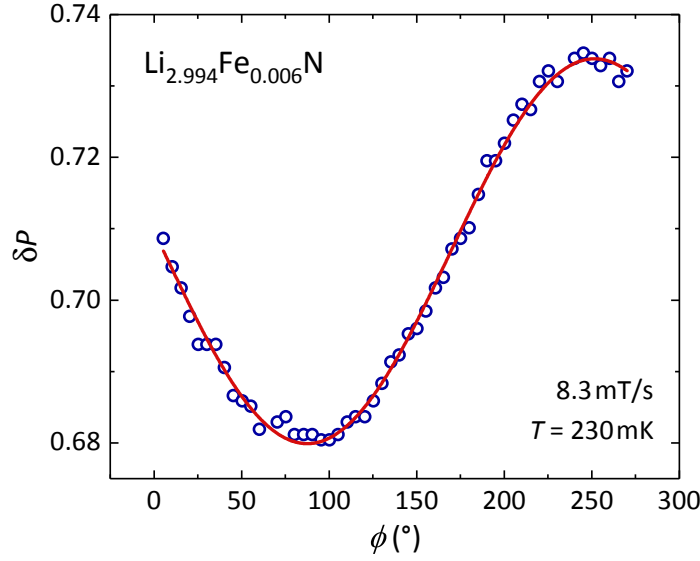


Abbildung 4.16: Übergangswahrscheinlichkeit  $\delta P$  in Abhängigkeit des Winkels des transversalen Magnetfeldes in der Ebene harter Magnetisierung. Die sinusförmige Modulation resultiert aus einer leichten Fehlorientierung der Rotationsebene bezüglich harten Anisotropie-Ebene der Probe. Messung von J. Atkinson und E. del Barco, nach M. Fix *et al.* [39].

auf  $\mu_0 H_x = 1\text{--}3 \text{ mT}$  abgeschätzt) den Magnetisierungssprung beim Durchfahren von  $H_z = 0$  deutlich erhöhen (siehe Abbildung 4.17). Die aufwendige Messung und Analyse, welche letztendlich zu den in Abbildung 4.17 gezeigten Daten führt und in Anhang C genauer erläutert wird, bedarf jedoch noch weiterer Optimierung. Unter anderem bleibt zu klären, ob die erneute Zunahme der Magnetisierung (für  $dH/dt < 0$ ), die beispielsweise bei einem Strom von  $I = 120 \text{ mA}$  für  $H \approx -0.5 \text{ T}$  auftritt, intrinsisch ist, oder ein Artefakt der Messung darstellt.



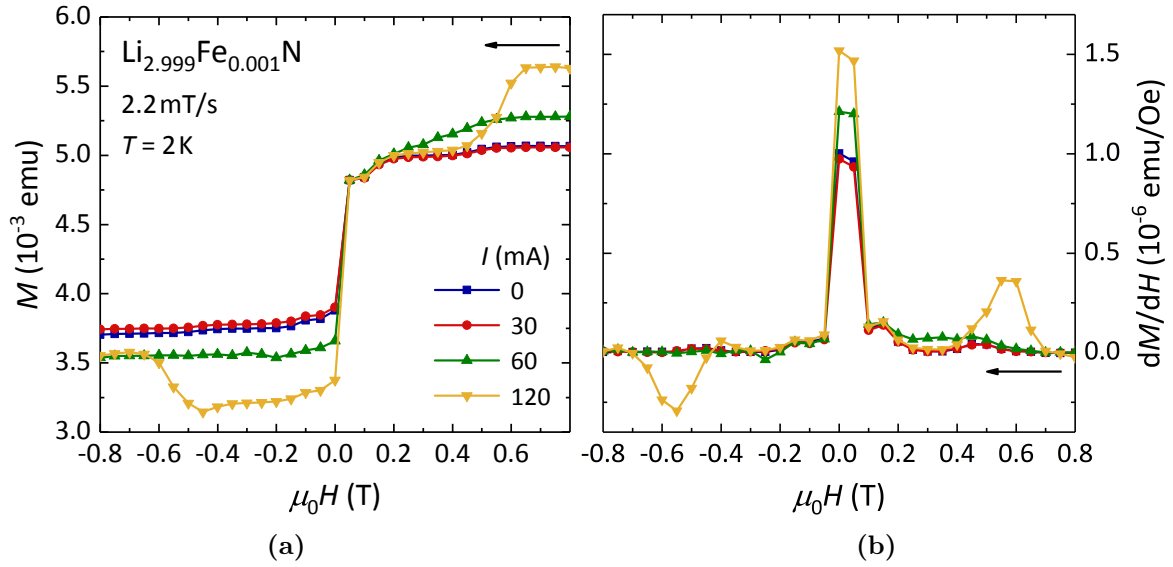


Abbildung 4.17: (a) Isotherme Magnetisierungskurven einer Probe aus  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  bei  $T = 2\text{ K}$  ( $dH/dt < 0$ ), die mit Hilfe der in Abschnitt 2.5 vorgestellten Transversalfeldmodifikation des SQUID-Magnetometers gemessen wurden. Das transversale Magnetfeld  $H_x$  wird hier über eine stromdurchflossene Spule erzeugt. Anhand der Spulengeometrie lässt sich ein Wert von  $\mu_0 H_x \approx 1\text{ mT}$  für eine Stromstärke von  $I = 60\text{ mA}$  abschätzen. Die Kurven sind in y-Richtung so verschoben, dass die Magnetisierungswerte bei  $\mu_0 H = 50\text{ mT}$  übereinstimmen. (b) Ableitung  $dM/dH$  der in (a) gezeigten Kurven.

## 4.3 Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten

### 4.3.1 AC-Suszeptibilität

Bei Temperaturen  $T > 16\text{ K}$  relaxiert das System auf einer Zeitskala, die für DC-Messungen unzugänglich ist. Um die Relaxation im Nullfeld bei höheren Temperaturen dennoch zu untersuchen, wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität im Wechselfeld (AC) durchgeführt. In Abbildung 4.18 sind die Temperaturabhängigkeiten von Realteil  $\chi'(T)$  und Imaginärteil  $\chi''(T)$  der komplexen Suszeptibilität einer Probe aus  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  für verschiedenen Frequenzen des Anregungsfeldes dargestellt. Die Daten wurden mit einem AC-Wechselfeld  $\mu_0 h_{\text{AC}} = 1.0\text{ mT}$  parallel zur kristallographischen c-Achse ohne statisches Magnetfeld ( $\mu_0 H_{\text{DC}} = 0$ ) aufgenommen.

$\chi'(T)$  zeigt ein Maximum bei  $T_{\text{max},\chi'}$ , welches sich mit zunehmender Frequenz zu höheren Temperaturen verschiebt. Im Gegensatz zu einfachen Paramagneten, die nur in angelegten statischen Magnetfeldern von einigen Hundert Oersted einen endlichen Wert von  $\chi''$  zeigen [42, S. 74], tritt hier auch in  $H_{\text{DC}} = 0$  ein Maximum im Imaginärteil (bei

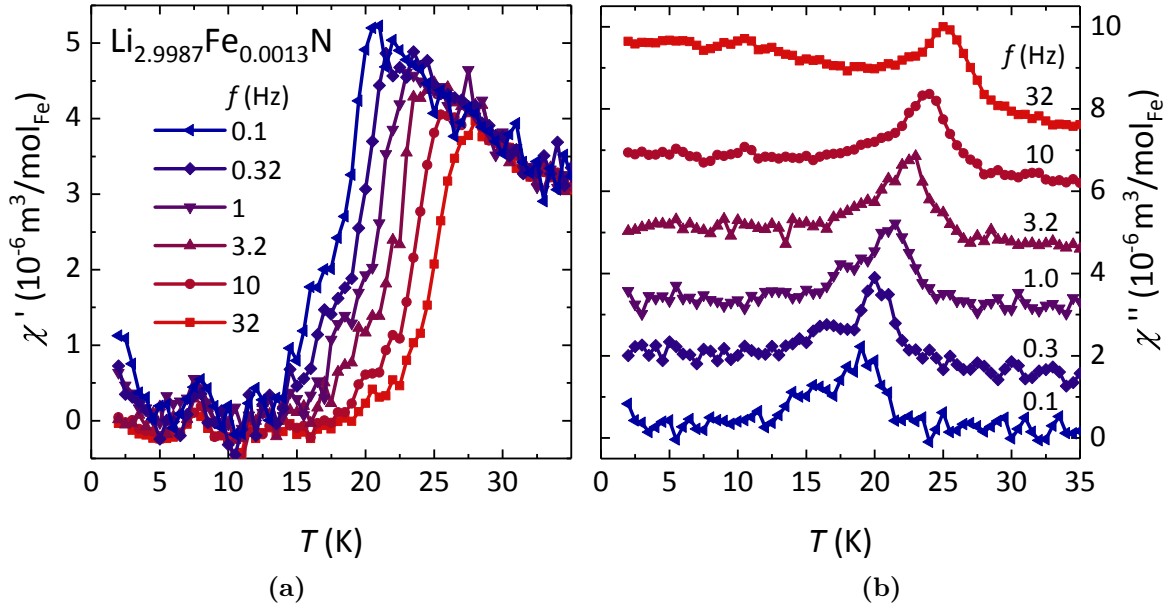


Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit des Realteils  $\chi'(T)$  (a) und Imaginärteils  $\chi''(T)$  (b) der magnetischen AC-Suszeptibilität von  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  bei verschiedenen Frequenzen des AC-Feldes. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden alle Kurven bis auf die unterste vertikal verschoben.

$T_{\max\chi''}$ ) auf, welches als „Fingerabdruck“ des SMM-Verhaltens gilt [42, S. 74 f.]. Dieses Maximum verschiebt sich mit zunehmender Frequenz ebenfalls zu höheren Temperaturen. Bei allen Relaxationsmechanismen, die aus einem Energieaustausch mit dem Phononenbad resultieren, verändert sich die Relaxationszeit  $\tau$  mit der Temperatur [42, S. 73]. Durch Änderung der Temperatur wird daher bei konstanter Anregungsfrequenz  $\omega$  die Bedingung  $\omega\tau(T) = 1$  bei  $T = T_{\max,\chi''}$  erfüllt. Der Imaginärteil der AC-Suszeptibilität  $\chi''$  hat bei dieser Temperatur ein Maximum, da das System die maximale Energie aus dem Anregungsfeld absorbieren kann. Daher lässt sich die Relaxationszeit aus der zugehörigen Anregungsfrequenz direkt bestimmen:

$$\tau(T_{\max,\chi''}) = \omega^{-1} = (2\pi f)^{-1}. \quad (4.3.1)$$

Ein nicht-verschwindender Wert von  $\chi''$  wird zwar auch in manchen anderen Materialien beobachtet, wie beispielsweise an magnetischen Phasenübergängen in Ferro- oder Antiferromagneten, jedoch zeigen diese keine Frequenzabhängigkeit [145, S. 66 f.]. Spingläser und Ferromagneten mit Unordnung können hingegen eine nennenswerte Frequenzabhängigkeit aufweisen, so dass die Unterscheidung zwischen einem SMM-Verhalten und

dem „Einfrieren“ eines Spinglases schwierig ist [145, S. 42] [42, S. 75]. Ein gutes Kriterium, welches erlaubt, diese Unterscheidung zu treffen, ist der von Mydosh eingeführte Parameter  $F$ , der ein Maß für die Stärke der Frequenzverschiebung in  $\chi'(f, T)$  darstellt [145, S. 67]:

$$F = \frac{\Delta T_{\max, \chi'}}{T_{\max, \chi'} \Delta(\log f)}, \quad (4.3.2)$$

wobei  $\Delta T_{\max, \chi'}$  die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten  $T_{\max, \chi'}$  des untersuchten Frequenzbereichs angibt, welcher im Nenner steht.

Für  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  nimmt dieser Parameter einen Wert von  $F = 0.11\text{--}0.12$  an, wobei für  $T_{\max, \chi'}$  der Mittelwert der untersuchten Frequenzen (0.1–316 Hz) eingesetzt wurde. Die Frequenzabhängigkeit ist damit höher als bei Spingläsern, welche Werte von  $F$  zwischen 0.005 und 0.08 aufweisen, aber noch deutlich unterhalb des Wertes für Paramagneten von  $F = 0.28$  [145, S. 67]. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, dass das paramagnetische Limit nur erreicht wird, wenn der Prozess über eine einzige Relaxationszeit  $\tau$  beschrieben werden kann [42, S. 75]. Liegt stattdessen eine Verteilung der Relaxationszeiten vor, so kann  $\chi$  über ein empirisches Gesetz ausgedrückt werden [146]:

$$\chi(\omega) = \chi_{\text{S}} + \frac{\chi_{\text{T}} - \chi_{\text{S}}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (4.3.3)$$

wobei  $\chi_{\text{T}}$  die isotherme ( $\omega\tau \ll 1$ ) und  $\chi_{\text{S}}$  die adiabatische Suszeptibilität ( $\omega\tau \gg 1$ ) beschreiben. Aus der Darstellung von  $\chi$  in der komplexen Ebene im sogenannten Cole-Cole-Graphen kann der Parameter  $\alpha$  bestimmt werden, der ein Maß für die Verteilung der Relaxationszeiten darstellt. Je breiter die Verteilung von  $\tau$ , desto größer wird  $\alpha$ , wobei gilt  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Der Halbkreis, den die Daten für  $\alpha = 0$  beschreiben, wird mit zunehmender Verteilung der Relaxationszeiten zu einem Kreissegment, dessen Zentrum in den vierten Quadranten verschoben ist.

Abbildung 4.19 zeigt die Daten aus Abbildung 4.18 in einer solchen Auftragung für verschiedene Werte der Temperatur. Als Orientierungshilfe ist ein theoretischer Verlauf für  $\alpha = 0$  (schwarze Linie) eingezeichnet. Es können zwei Relaxationen beobachtet werden, die den zwei Halbkreisen entsprechen und bei genauer Betrachtung bereits in Abbildung 4.18 zu erkennen sind. Auch in anderen SMMs konnten bereits mehrere Relaxationspfade beobachtet werden (vergleiche zum Beispiel [138, 147]). Die schnellere

Relaxation könnte von einer zweiten Spezies verursacht werden, deren Anteil jedoch relativ gering ist. Daher wird im Folgenden lediglich der dominante Peak in  $\chi$ , der von der langsamen Relaxation herrührt, betrachtet. Leider ergeben sich durch die starke Frequenzabhängigkeit von  $\chi(f, T)$ , sowie insbesondere aufgrund der Tatsache, dass der verfügbare Frequenzbereich stark eingeschränkt ist (siehe unten), bei keiner Temperatur auch nur annähernd vollständige Kurven. Zudem ist das Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund des geringen Eisengehaltes der Probe sehr gering. Daher lassen die Daten keine Anpassung an den theoretischen Verlauf zu, der durch Gleichung (4.3.3), beziehungsweise mittels einer Erweiterung für zwei Relaxationszeiten von Gleichung (1) in [148] beschrieben wird. Dass die Kurven im Cole-Cole-Graphen jedoch annähernd durch Halbkreise beschrieben werden, lässt darauf schließen, dass die Verteilung um diese beiden Relaxationszeiten relativ schmal ist.

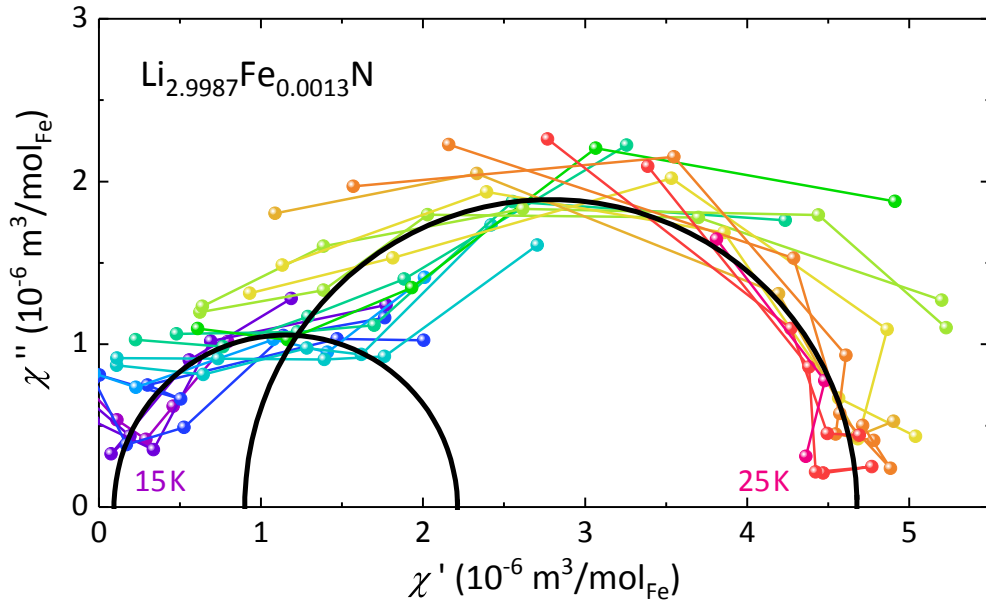


Abbildung 4.19: Cole-Cole-Auftragung der AC-Suszeptibilität von  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  bei Temperaturen von  $T = 15$  bis  $25\text{ K}$  in Abständen von  $0.5\text{ K}$  im Frequenzbereich  $f = 0.1\text{--}10\text{ Hz}$ . Zur Orientierung sind zwei Halbkreise, entsprechend der Beschreibung durch eine scharf definierte Relaxationszeit ( $\alpha = 0$ ) eingezeichnet. Für tiefe Temperaturen lässt sich nur die langsame Relaxation, für hohe nur die schnelle beobachten.

Bei höheren Anregungsfrequenzen lässt ein starker Anstieg des Imaginärteils  $\chi''$  der AC-Suszeptibilität zu niedrigeren Temperaturen hin eine Auswertung des Temperaturmaximums nach Gleichung (4.3.1) nicht mehr zu. Dieser Anstieg kommt vermutlich aufgrund einer starken Absorption sehr kleiner Mengen metallischen Lithiums zustande, welche als Fluxreste an den Proben kleben, oder in diesen eingeschlossen sind. In

Abbildung 4.20 ist exemplarisch eine  $\chi''(T)$ -Kurve von  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  im Vergleich zum Signal von metallischem Lithium bei einer Anregungsfrequenz von 32 Hz dargestellt. Hierzu wurde das Signal des Lithium-Metalls entsprechend skaliert. Der Anstieg der Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen wird gut vom Signal des metallischen Lithiums beschrieben.

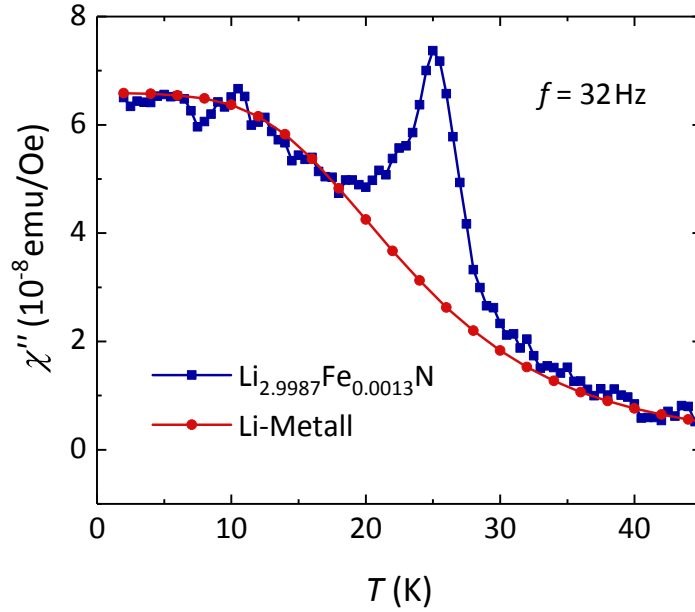


Abbildung 4.20: AC-Suszeptibilität  $\chi''$  einer Probe aus  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  im Vergleich mit metallischem Lithium. Das Signal von Li wurde auf dasjenige der  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ -Probe bei  $T = 2\text{ K}$  skaliert.

### 4.3.2 Direkte Zeitabhängigkeit der Magnetisierung

Bei niedrigen Temperaturen ( $T \leq 16\text{ K}$ ) relaxiert das System so langsam, dass die zeitliche Änderung der Magnetisierung direkt beobachtet werden kann. Hierzu wird deren Abnahme, ausgehend vom gesättigten Zustand, gemessen, nachdem das zuvor angelegte Feld entfernt wurde. Diese Technik wird oft bei der Untersuchung von SMMs/SIMs mit langen Relaxationszeiten eingesetzt und wird im folgenden kurz als „FC-Methode“ bezeichnet.

Abbildung 4.21a zeigt eine solche zeitliche Entwicklung der Magnetisierung einer Probe aus  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  bei verschiedenen Temperaturen. Vor der Messung wurde die Probe in einem Feld von  $\mu_0 H = 7\text{ T}$  auf die jeweilige Temperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Magnetfeld mit der maximalen Geschwindigkeit  $70\text{ mT/s}$  auf  $H = 0$

gefahren. Bei tiefen Temperaturen relaxiert die Magnetisierung sehr langsam und hat bei  $T = 2\text{ K}$  nach einer Stunde noch 98% ihres Anfangswertes. Selbst eine Temperaturerhöhung auf  $T = 8\text{ K}$  ändert die Relaxation kaum. Für  $T > 10\text{ K}$  nimmt die Magnetisierung hingegen deutlich schneller ab und verschwindet bei  $T = 16\text{ K}$  bereits nach  $\approx 30$  Minuten.

Bei der Untersuchung der Feldabhängigkeit der Relaxationsprozesse, welche in Abschnitt 4.4 besprochen wird, stellte sich heraus, dass selbst das relativ kleine remanente Feld der supraleitenden Magnetspule des Magnetometers ( $\mu_0 H_{\text{rem}} = -2.5\text{ mT}$ ) einen extremen Einfluss auf die Relaxation hat. Eine entsprechende Kompensation (siehe Abschnitt 2.5) erhöht die Relaxationsrate erheblich, wie in Abbildung 4.21b zu sehen ist. Die Magnetisierung bei  $T = 2\text{ K}$  nimmt jetzt jetzt innerhalb 1 h auf etwa 50% ihres ursprünglichen Wertes ab.

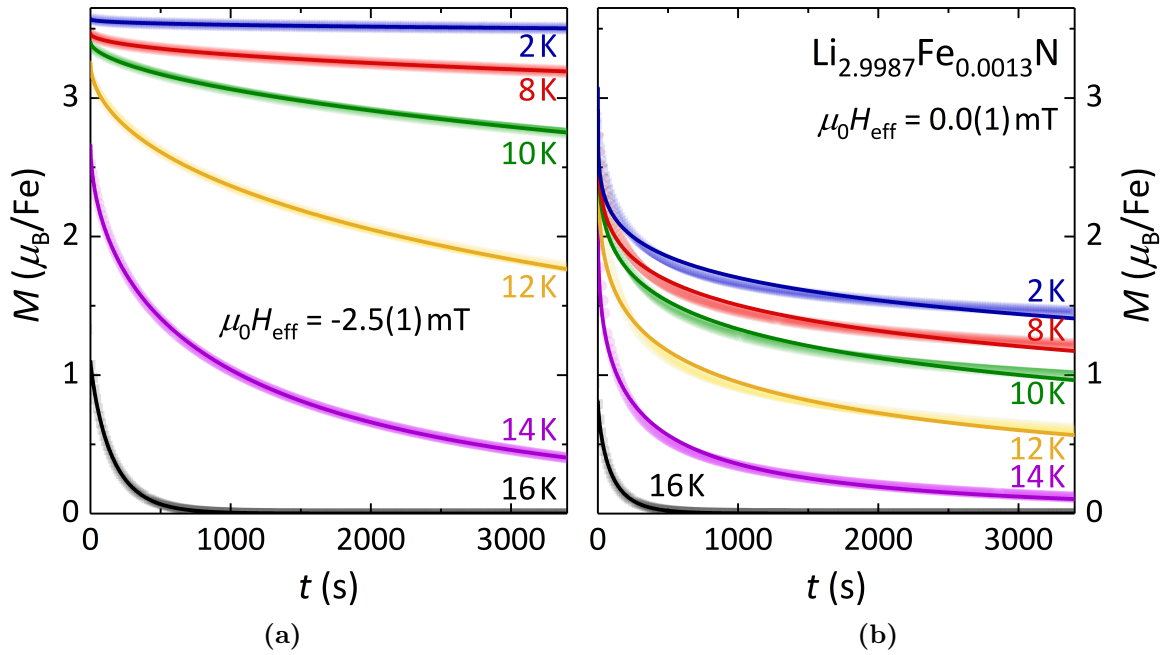


Abbildung 4.21: Abnahme der Magnetisierung mit der Zeit nach Abkühlen auf die gegebenen Temperaturen in einem Magnetfeld von  $\mu_0 H = 7\text{ T}$  und anschließendem Entfernen des Feldes.  $t = 0$  ist hier definiert als der Zeitpunkt, ab dem das Magnetfeld stabil ist. Bei den in (a) gezeigten Daten wurde das Magnetfeld auf  $H = 0$  gesetzt, während in (b) das remanente Feld des Magneten durch Anlegen eines nominellen Feldes von  $\mu_0 H = +2.5\text{ mT}$  ausgeglichen wurde.

### Fit der Relaxationszeiten: gestreckte Exponentialfunktion

Die Bestimmung der Relaxationszeiten aus einem Fit an die zeitabhängige Magnetisierung ist, wie auch bei anderen Einzelmolekülmagneten, durch die Zeitabhängigkeit von  $\tau$  erschwert. Einer der Gründe ist die Veränderung interner Felder während der Relaxation. Dies führt dazu, dass die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung nicht mehr durch eine einfache exponentielle Abnahme beschrieben werden kann. Stattdessen besteht deren Entwicklung im Allgemeinen aus einer unendlichen Anzahl von Exponentialfunktionen [149]. Abhilfe schafft eine gestreckte Exponentialfunktion, die oft zur Beschreibung der Relaxation in Einzelmolekülmagneten verwendet wird [37, 150, 151]:

$$M = M_{\text{eq}} + (M_0 - M_{\text{eq}}) \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\}, \quad (4.3.4)$$

mit der Initialmagnetisierung  $M_0$ , der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_{\text{eq}}$ , sowie der Relaxationszeit  $\tau$ . Der Exponent  $\beta$  beschreibt die Abweichung von einer exponentiellen Abnahme mit einer schnelleren Relaxation zu Beginn ( $0 < \beta < 1$ ). Die gestreckte Exponentialfunktion lässt sich als kontinuierliche Summe exponentieller Verläufe darstellen [149]:

$$\exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} = \int_0^\infty P(s, \beta) \exp(-s \frac{t}{\tau}) ds, \quad (4.3.5)$$

wobei  $P(s, \beta)$  eine normalisierte Wahrscheinlichkeitsverteilung darstellt [152].

Die Fits nach Gleichung (4.3.4) sind in Abbildung 4.21 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Dabei wurde der Gleichgewichtswert  $M_{\text{eq}} = 0$  gesetzt. Während die Daten ohne Korrektur des remanenten Feldes (Abbildung 4.21a) gut mit der Funktion (4.3.4) zu beschreiben sind, weicht der Fit im Fall des korrigierten Feldwertes (Abbildung 4.21b) deutlich von den Daten bei niedrigen Temperaturen ab. Dies zeigt, dass die Einführung des Exponenten  $\beta$  nicht ausreichend ist, um das komplexe Relaxationsverhalten zu beschreiben. Wie unten gezeigt wird, liefert der Fit dennoch brauchbare Abschätzungen der Relaxationszeiten. In Abbildung 4.22 ist die Entwicklung des Exponenten  $\beta$  mit der Temperatur gezeigt. Der kleine, temperaturunabhängige Wert von  $\beta$  für  $T < 10$  K zeigt die starke Abweichung von einer exponentiellen Relaxation der Magnetisierung im Tunnelregime. Für höhere Temperaturen geht  $\beta$  gegen 1, im Einklang mit dem Übergang zum thermisch aktivierten Relaxationsregime, in dem  $M \propto \exp(-t/\tau)$  gilt.

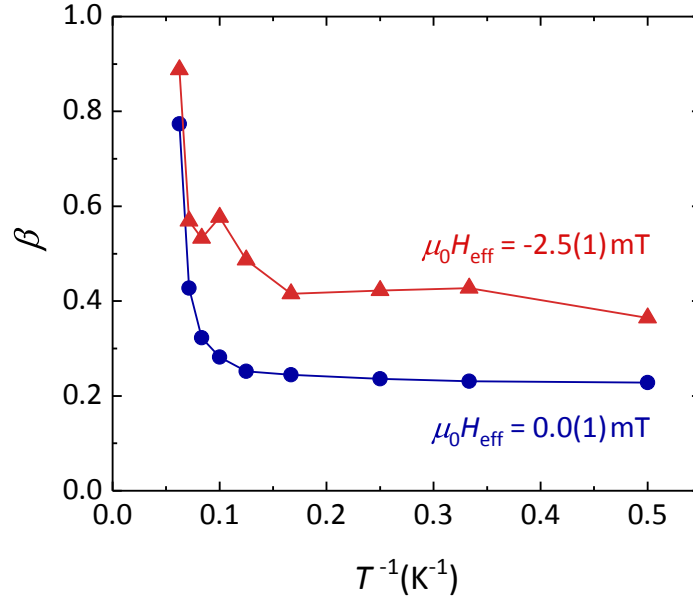


Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeit des Fitparameters  $\beta$  für die in Abbildung 4.21 gezeigten Kurven.

Die erhaltenen Relaxationszeiten sind zusammen mit denjenigen, die aus der Messung der AC-Suszeptibilität mittels Gleichung (4.3.1) bestimmt wurden, in Form eines Arrheniusgraphen in Abbildung 4.23 dargestellt. Für Temperaturen  $T > 20 \text{ K}$  zeigt  $\tau$  eine exponentielle Temperaturabhängigkeit, die auf thermisch aktiviertes (Arrhenius-) Verhalten schließen lässt und durch einen Orbach-Prozess beschrieben wird [153]. Unterhalb von  $T = 20 \text{ K}$  weicht die Relaxationszeit vom Arrhenius-Verhalten ab, bis sie für  $T \leq 10 \text{ K}$  im Fall des korrigierten remanenten Feldes ( $\mu_0 H_{\text{eff}} = 0$ ) annähernd konstant wird. Die Temperaturunabhängigkeit von  $\tau$  ist ein charakteristisches Zeichen für ein Tunneln der Magnetisierung aus dem Grundzustand [66]. Für  $\mu_0 H_{\text{eff}} = -2.5 \text{ mT}$  hingegen zeigt  $\tau(T)$  eine deutlich ausgeprägtere Temperaturabhängigkeit. Zudem nimmt die Relaxationszeit bei tiefen Temperaturen im Vergleich mit  $H_{\text{eff}} = 0$  um fast vier Größenordnungen zu, das heißt von einigen Stunden hin zu Jahren.

Die Relaxationszeiten für Temperaturen  $T > 20 \text{ K}$  können durch eine Anpassung von Gleichung (4.3.6) beschrieben werden:

$$\tau_{\text{Orbach}} = \tau_0 \exp \left( \frac{\Delta E}{k_B T} \right). \quad (4.3.6)$$



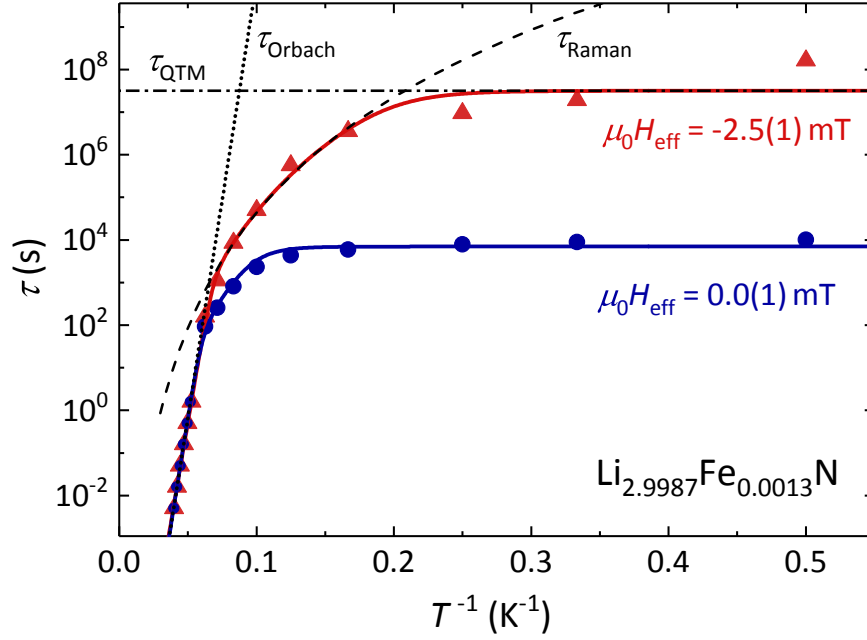


Abbildung 4.23: Temperaturabhängige Relaxationszeiten von  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  für effektive Magnetfelder von  $-2.5\text{ mT}$  und  $0.0\text{ mT}$ . Die Relaxationszeiten für  $T > 20\text{ K}$  wurden aus den AC-Messungen bestimmt, für  $T < 20\text{ K}$  aus der direkten Magnetisierungsmessung. Die durchgezogenen farbigen Linien stellen Anpassungen von Gleichung (4.3.7) an die Daten dar. Die Anteile von QTM-, Raman- und Orbach-Prozess an der Relaxation sind für die Kurve mit  $\mu_0 H_{\text{eff}} = -2.5\text{ mT}$  schwarz gepunktet und gestrichelt eingezeichnet.

Hieraus ergeben sich Werte von  $\Delta E/k_B = 472(9)\text{ K}$  ( $41.0(8)\text{ meV}$ ) und  $438(12)\text{ K}$ , sowie  $\tau_0 = 3.8(15) \cdot 10^{-11}\text{ s}$  und  $16(10) \cdot 10^{-11}\text{ s}$ , für die Messungen mit  $H_{\text{eff}} = 0$  beziehungsweise  $-2.5\text{ mT}$ . Das Verhältnis von  $\tau_0$  zu  $\Delta E$  liegt damit im für Orbachprozesse erwarteten Intervall [46, S. 561]. Während  $\tau_0$  einen für SMMs üblichen Wert annimmt, ist  $\Delta E$  verglichen mit typischen Molekularmagneten erhöht [43, S.198].

Die gemessene effektive Energiebarriere des Orbachprozesses ist deutlich kleiner, als der erwartete Wert für eine Anregung über den gesamten Potentialwall ( $96\text{ meV}$  für  $\text{Fe}^{1+}$  [104]). Es müssen also neben der thermischen Aktivierung weitere Relaxationsprozesse in diesem Temperaturbereich eine Rolle spielen. Stattdessen liegt  $\Delta E$  nur leicht oberhalb der berechneten Energiedifferenz zwischen Grundzustandsdublett ( $m_J = \pm 7/2$ ) und erstem angeregten Dublett ( $m_J = \pm 5/2$ ). Dies legt nahe, dass die Relaxation bei höheren Temperaturen hauptsächlich über diese Zustände erfolgt.

Die Verlängerung der Arrheniuslinie zu tiefen Temperaturen hin zeigt einen Überlapp mit den  $\tau$ -Werten aus der direkten Messung der Zeitabhängigkeit, was auf eine sinnvolle

Abschätzung der Relaxationszeiten aus Gleichung (4.3.4) hindeutet. Die leichte Krümmung der Kurven im mittleren Temperaturbereich ( $4\text{ K} < T < 20\text{ K}$ ), die besonders ausgeprägt im angelegten Feld ist, lässt sich durch einen Raman-Prozess erklären [154]. Dieser beschreibt einen nicht-resonanten Zwei-Phononen-Prozess, in dem das System über die Absorption eines Phonons in einen virtuellen Zustand angeregt wird, von dem es instantan wieder zerfällt, indem ein weiteres Phonon emittiert wird [155, S. 50]. Wie in Abbildung 4.23 gezeigt ist, kann die gesamte Temperaturabhängigkeit mit einer Veränderung der Relaxationsrate über 10 Größenordnungen als Summe von Orbach-, Raman- und QTM-Prozessen beschrieben werden:

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{Orbach}}^{-1} + \tau_{\text{Raman}}^{-1} + \tau_{\text{QTM}}^{-1}, \quad (4.3.7)$$

mit dem Raman-Term  $\tau_{\text{Raman}}^{-1} = CT^n$ , dem Orbach-Term nach Gleichung (4.3.6), sowie der Relaxationszeit im Quantentunnelregime  $\tau_{\text{QTM}}$ .

Um die Anzahl der anzupassenden Parameter klein zu halten, wurden  $\tau_0$  und  $\Delta E$  auf die aus der AC-Messung bestimmten Werte und der Ramanexponent auf  $n = 9$ , entsprechend einem isolierten Kramers-Dublett [155, S. 50] [154], fixiert. Dabei ist anzumerken, dass im Fall  $\mu_0 H = -2.5\text{ mT}$  selbst bei einer Freigabe des Ramanexponenten  $n$ , dieser von verschiedenen Startwerten stets auf einen Wert von  $n = 9$  konvergiert. Dies bestätigt die gute Beschreibung über ein isoliertes Dublett. Im Fall  $H = 0$  ist der Ramanprozess nur in einem kleinen Temperaturbereich ( $10\text{ K} < T < 15\text{ K}$ ) relevant und das Relaxationsverhalten wird dominiert von dem Orbach- ( $T > 15\text{ K}$ ) beziehungsweise dem QTM-Prozess ( $T < 10\text{ K}$ ). Die erhaltenen Fit-Parameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

$\mu_0 H_{\text{eff}}$ (mT)	$C$ ( $\text{K}^{-9}\text{s}^{-1}$ )	$\tau_{\text{QTM}}$ (s)
0.0(1)	$1.6(3) \cdot 10^{-13}$	$7.0(9) \cdot 10^3$
-2.5(1)	$2.2(6) \cdot 10^{-14}$	$3.2(13) \cdot 10^7$

Tabelle 4.2: Freie Parameter zur Beschreibung der Relaxationszeiten durch Gleichung (4.3.7) für die in Abbildung 4.23 gezeigten Fits. Die Parameter zur Beschreibung des Orbachprozesses wurden aus einem separaten Fit der AC-Daten ermittelt und anschließend fixiert.

Die Einbeziehung von direkten (Ein-Phononen-) Prozessen, welche vom Magnetfeld abhängig sind (wie beispielsweise in [155, S. 49f] beschrieben), lässt hingegen keine sinnvolle Anpassung an die Relaxationszeiten zu, sobald Raman-, oder QTM-Prozess

weggenommen werden. Auch wird die Übereinstimmung mit den Daten durch die Einbeziehung von direkten Prozessen nur marginal verbessert.

### Fit der Relaxationszeiten mit alternativen Funktionen

Um eine bessere Einschätzung der Zuverlässigkeit der erhaltenen Relaxationszeiten zu erhalten, sollen zum Abschluss dieses Abschnitts noch alternative Fitverfahren für die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung besprochen werden:

In Abschnitt 2.3.2 wurde gezeigt, dass in SMMs die Abnahme der Magnetisierung zu Beginn der Relaxation eine wurzelförmige Zeitabhängigkeit besitzt. Um dies zu prüfen, werden die Magnetisierungskurven als Funktion von  $\sqrt{t}$  dargestellt (Abbildung 4.24). Eine wurzelförmige Zeitabhängigkeit ergibt in dieser Darstellung eine gerade Linie. Dies ist bis etwa  $t \approx 100$  s der Fall.

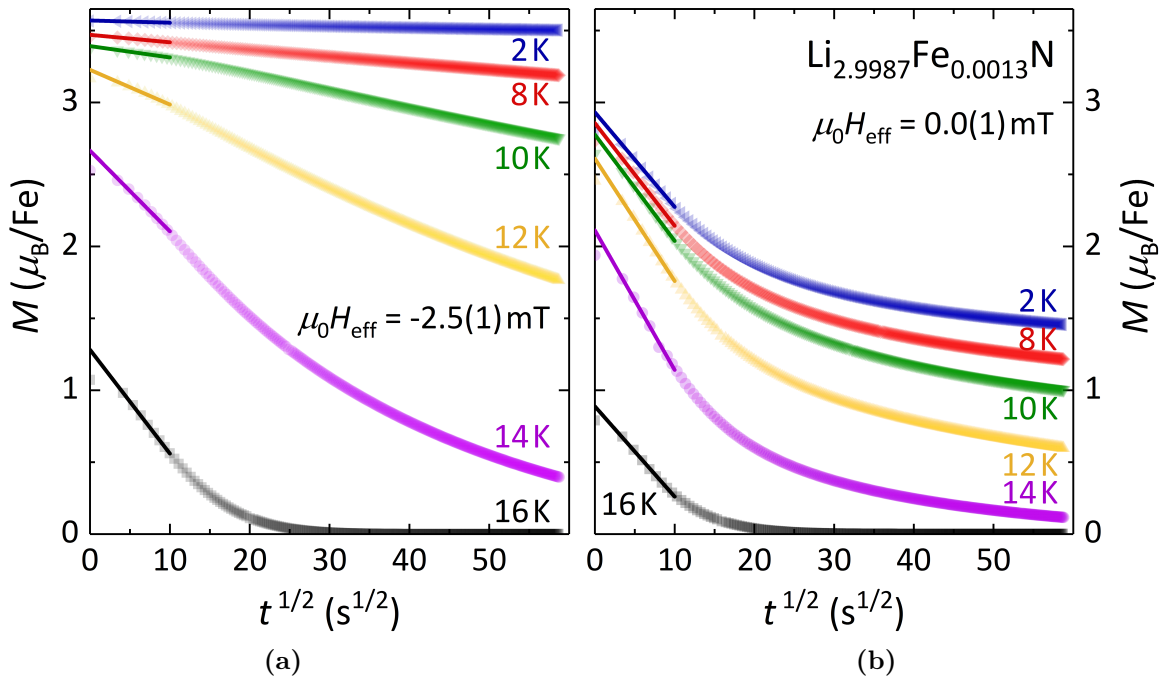


Abbildung 4.24: Abnahme der Magnetisierung als Funktion von  $t^{1/2}$  in effektiven Magnetfeldern von  $\mu_0 H_{\text{eff}} = -2.5 \text{ mT}$  (a) und  $H_{\text{eff}} = 0$  (b). Bis etwa  $t \approx 100$  s folgt die Magnetisierung einer wurzelförmigen Zeitabhängigkeit. Die Fitkurven nach Gleichung (2.3.3) für  $0 < t \leq 100$  s sind als durchgezogene Linien eingezeichnet.

Die Anpassung von Gleichung (2.3.3) an die Daten für  $0 < t \leq 100\text{ s}$  (durchgezogene Linien in Abbildung 4.24) erlaubt daher die Abschätzung einer unteren Grenze für die Relaxationszeiten.

Alternativ kann  $\tau$  aus der Anpassung einer einzelnen exponentiellen Funktion an die Langzeitentwicklung der Magnetisierung [69, 136] gewonnen werden:

$$M = M_{\text{eq}} + (M_0 - M_{\text{eq}}) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.3.8)$$

Ein entsprechender Fit für Zeiten  $t > 2500\text{ s}$  ist in Abbildung 4.25 dargestellt, wobei  $M_{\text{eq}}$  wie zuvor auf Null festgesetzt wurde, so dass nur die Parameter  $M_0$  und  $\tau$  angepasst wurden. Wie in den Insets der Graphen zu sehen ist, zeigt die Magnetisierung für diese Zeiten noch keinen Verlauf, der mit Gleichung (4.3.8) beschrieben werden kann. Die ermittelten Werte sind daher eher zweifelhaft, insbesondere da für die Anpassung nur ein Bruchteil der Kurven zur Verfügung steht. Auch die Freigabe einer Offset-Magnetisierung ermöglicht keine verbesserte Anpassung an die Daten.

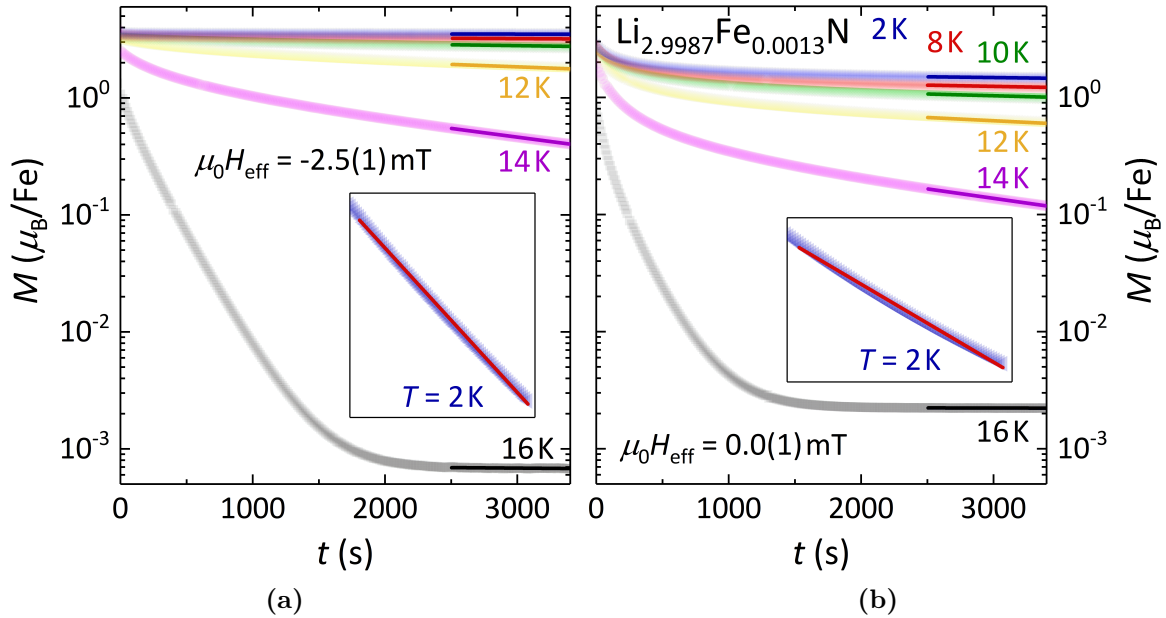


Abbildung 4.25: Zeitabhängige Magnetisierung in  $\mu_0 H_{\text{eff}} = -2.5\text{ mT}$  (a) und  $H_{\text{eff}} = 0$  (b). Die Daten für  $t > 2500\text{ s}$  wurden mit der exponentiellen Funktion (4.3.8) gefittet (dicke, durchgezogene Linien). Die Insets zeigen einen vergrößerten Ausschnitt dieses Bereichs für die Kurve bei  $T = 2\text{ K}$  und lassen die Abweichung vom exponentiellen Verlauf erkennen.

In Abbildung 4.26 sind die jeweiligen Relaxationszeiten, die aus den drei besprochenen Verfahren ermittelt wurden, gegenübergestellt. Die ermittelten Werte aus jeder der drei Methoden zeigen qualitativ den gleichen Verlauf:

- Die Temperaturabhängigkeit weicht für  $T < 16$  K vom Arrhenius-Verhalten ab.
- In  $H_{\text{eff}} = 0$  ist die Relaxationszeit für  $T < 10$  K annähernd konstant.
- Beim Anlegen eines Magnetfeldes nimmt  $\tau$  zu. Die Stärke dieser Zunahme beträgt drei bis vier Größenordnungen für die ersten beiden Verfahren, lediglich aus der Anpassung von  $M(t)$  mit einer einzelnen exponentiellen Funktion wird die Feldabhängigkeit geringer abgeschätzt. Aufgrund der schlechten Fitqualität im letzteren Fall sollte diesen Resultaten jedoch nicht zu viel Bedeutung beigemessen werden.

Zusammenfassend lässt sich daraus schließen, dass aus der Anpassung einer gestreckten Exponentialfunktion (4.3.4) verlässliche Werte für die Relaxationszeiten über den gesamten untersuchten Temperaturbereich ermittelt werden können. Der angepasste Bereich erstreckt sich über den vollen gemessenen zeitlichen Verlauf der Magnetisierung, weshalb die Relaxationszeiten im Folgenden auf diese Weise ermittelt wurden.

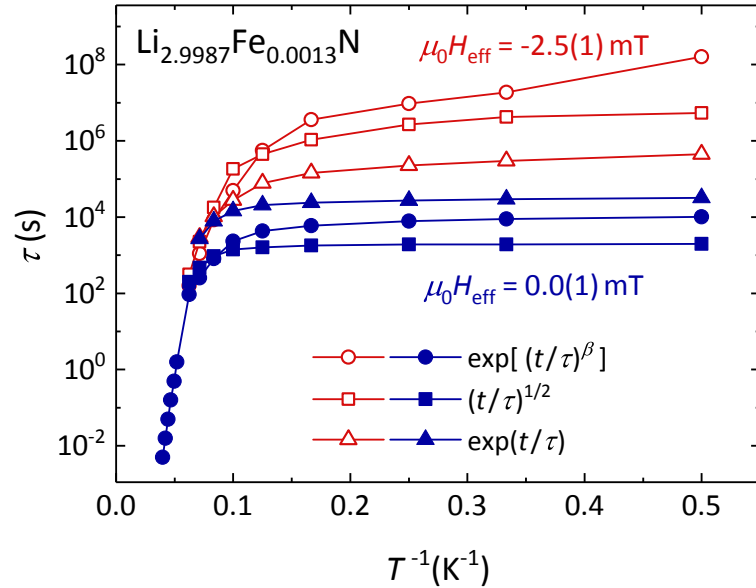


Abbildung 4.26: Temperaturabhängige Relaxationszeiten im Vergleich der unterschiedlichen Fitfunktionen zur Beschreibung der direkten Zeitabhängigkeit. Die blauen, gefüllten Symbole gehören zur Messung mit  $H_{\text{eff}} = 0$ , die roten, ungefüllten Symbole zur Messung mit  $\mu_0 H_{\text{eff}} = -2.5$  mT. Die AC-Daten (Relaxationszeiten für  $T > 20$  K) wurden im Nullfeld ermittelt.

## 4.4 Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten

Wie sich im vorangegangenen Abschnitt gezeigt hat, reagiert die Relaxationszeit extrem empfindlich auf existierende oder angelegte Magnetfelder. Daher widmet sich der vorliegende Abschnitt einer extensiven Untersuchung dieser Feldabhängigkeit.

Problematisch ist hierbei, dass sich die Stärke der Feldabhängigkeit auf der Größenordnung des remanenten Feldes der supraleitenden Magnetspule des Magnetometers abspielt. Obwohl dieses zu Beginn der Messung kompensiert werden kann, wird durch das Kriechen von Flussschläuchen im verwendeten Supraleiter zweiter Art eine Zeitabhängigkeit des Feldes verursacht. Diese spielt sich in der Größenordnung von Stunden ab [106] und lässt sich nicht verhindern. Zudem kommt es aufgrund der starken Änderung der Magnetisierung der Proben während der Messung zu einer Änderung der internen Felder, die wiederum die Relaxation der Magnetisierung beeinflussen. Für den in Abbildung 4.21 gezeigten Fall lässt sich beispielsweise eine Änderung um 1 mT abschätzen.

Das FC-Verfahren hat einen weiteren entscheidenden Nachteil: Vor der Messung muss die Probe im Sättigungsfeld magnetisiert werden. Anschließend wird das Feld auf den jeweiligen Wert heruntergefahren und stabilisiert. Der Unterschied im Magnetfeld beträgt im Extremfall 7 T. Das verwendete Magnetometer benötigt daher etwa 3 min vom Anfang des Sweeps bis zum ersten Messpunkt bei stabilem Feld. Zeigt die Probe eine entsprechend schnelle Relaxation, so wird sie erheblich entmagnetisiert, bevor die eigentliche Messung startet. Während für den Fall eines einfachen exponentiellen Abfalls die Ergebnisse unabhängig davon sind, ob die ganze oder nur ein Teil der Kurve gefittet wird, unterscheiden sich die Werte bei einer zeitabhängigen Relaxationsrate teils erheblich [149].

Aus den genannten Gründen wurde eine alternative Methode zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit eingesetzt: Vor der Messung wird die Probe im Nullfeld abgekühlt und die Relaxation zum Gleichgewichtswert beim anschließenden Erhöhen des Magnetfeldes gemessen (im Folgenden als ZFC-Methode bezeichnet). Dieses Verfahren beseitigt alle genannten Probleme der FC-Messung und wurde bereits bei der Messung von Relaxationsvorgängen in SMMs [37, 69, 72, 156] und Supraleitern [157] eingesetzt. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass die Relaxation im exakten Nullfeld für die Messung unzugänglich ist. Um sicherzustellen, dass das Magnetfeld vor der Messung den Wert

$H = 0$  hat, wurde der supraleitende Magnet vor dem ersten Durchlauf bei  $T = 100$  K gequencht und vor jedem weiteren oszillierend auf  $H = 0$  gefahren. Anschließend wurde auf die jeweiligen Temperaturen abgekühlt.

In Abbildung 4.27 ist eine Auswahl der zeitabhängigen Magnetisierung von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit  $x = 0.13\%$  bei Temperaturen von  $T = 2$  K (a) und  $T = 15$  K (b) gezeigt. Die Kurven mit parallel und antiparallel zur c-Achse angelegtem Magnetfeld sind im Wesentlichen symmetrisch, was auf gut definierte Feldstärken hinweist, die nahe an den angegebenen nominellen Werten liegen. Die geringen Asymmetrien, welche vor allem bei  $T = 2$  K zu sehen sind, können durch kleine Abweichungen der angelegten Felder in Kombination mit der extrem starken Feldabhängigkeit der Relaxationszeit erklärt werden. Die Ursache der kleinen Offsetmagnetisierung, der besonders stark in der Messung bei  $T = 15$  K auftritt, jedoch während einer kompletten Messreihe annähernd konstant bleibt, ist bislang ungeklärt.

Während der Verlauf von  $M(t)$  bei  $T = 15$  K die erwartete monotone Zunahme mit der Feldstärke  $H$  zeigt, kann für  $T = 2$  K eine erstaunliche Feldabhängigkeit beobachtet werden: Die Magnetisierung nimmt in kleineren Feldern stärker zu. So bleibt  $M(t)$  in  $\mu_0 H = 0.5$  mT über die gesamte Dauer des Experimentes deutlich größer als in  $\mu_0 H = 1.5$  und  $5.0$  mT, obwohl die treibende Kraft kleiner ist.

Die Relaxationszeiten wurden wieder aus einer Anpassung von Gleichung (4.3.4) an die Daten ermittelt. Da beim ZFC-Verfahren innerhalb der Messdauer teilweise nur ein Bruchteil der Gleichgewichtsmagnetisierung erreicht wird, wurde diese hier berechnet. Dazu wurde ein Zweiniveau-System angenommen, mit  $\mu_z = \pm 5 \mu_B$  [35, 104] und  $M_{\text{eq}} = 5 \mu_B \tanh[5 \mu_B B / (k_B T)]$ . Bei der höchsten Temperatur  $T = 16$  K stimmen die berechneten Werte sehr gut mit der abgelesenen Magnetisierung zum Ende der Messdauer überein. Durch die Berechnung von  $M_{\text{eq}}$  kann einerseits die Anzahl der freien Parameter reduziert werden. Andererseits wird hierdurch das Problem umgangen, die Gleichgewichtsmagnetisierung aus einem Fit abzuschätzen, der nur einen sehr kleinen Teil der mitunter extrem langen Relaxationszeit erfasst. Mit festem  $M_0 = 0$ , sowie einem kleinen Offset  $M_{\text{off}}$ , der die beobachtete systematische Abweichung beschreibt, bleiben damit die drei freien Parameter  $\tau$ ,  $\beta$  und  $M_{\text{off}}$  für die Anpassung übrig.

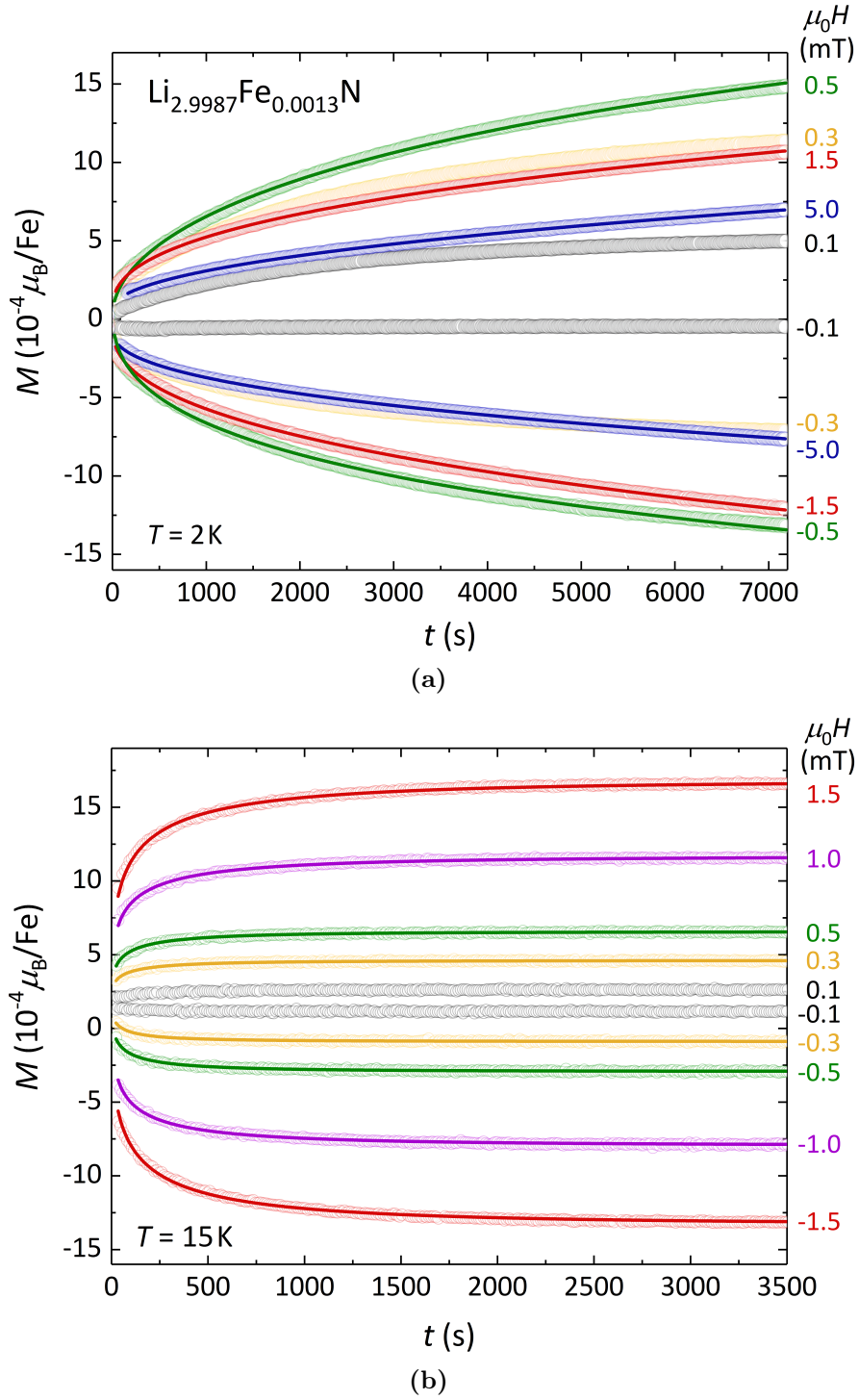


Abbildung 4.27: Zeitabhängige Magnetisierung für das im Haupttext beschriebene ZFC-Verfahren nach dem Anlegen der angegebenen Magnetfelder bei Temperaturen von  $T = 2\text{ K}$  (a) beziehungsweise  $15\text{ K}$  (b), gemessen an einer Probe aus  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$ . Die durchgezogenen Linien stellen Fits gemäß Gleichung (4.3.4) mit der im Haupttext beschriebenen Parameterwahl dar.



In Abbildung 4.28 sind die berechneten Relaxationszeiten in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. In Übereinstimmung mit den durch das FC-Verfahren bestimmten Werten nimmt  $\tau$  bei  $T = 2\text{ K}$  schon in sehr kleinen Feldern von  $|\mu_0 H| \approx 3\text{ mT}$  um vier Größenordnungen zu. Die Feldabhängigkeit wird mit zunehmender Temperatur schwächer, bis sie passend zum Übergang ins (thermisch aktivierte) Arrhenius-Regime bei  $T = 16\text{ K}$  vernachlässigbar wird. Bis zu einer Temperatur von  $15\text{ K}$  bleibt der Peak in  $\tau(H)$  jedoch in seiner ursprünglichen Form erhalten. Die Feldabhängigkeit der übrigen zwei Fitparameter  $\beta$  und  $M_{\text{off}}$  ist in Abbildung 4.29 dargestellt.  $\beta$  variiert für alle Temperaturen und angelegten Felder im Bereich  $\approx 0.3\text{--}0.5$  und  $M_{\text{off}}$  macht für alle Fits lediglich einen Bruchteil der Gleichgewichtsmagnetisierung aus ( $M_{\text{off}} < 3\% M_{\text{eq}}$ ). Dabei konnte keine offensichtliche Korrelation zwischen dem Peak in  $\tau(H)$  und den anderen Fitparametern gefunden werden.

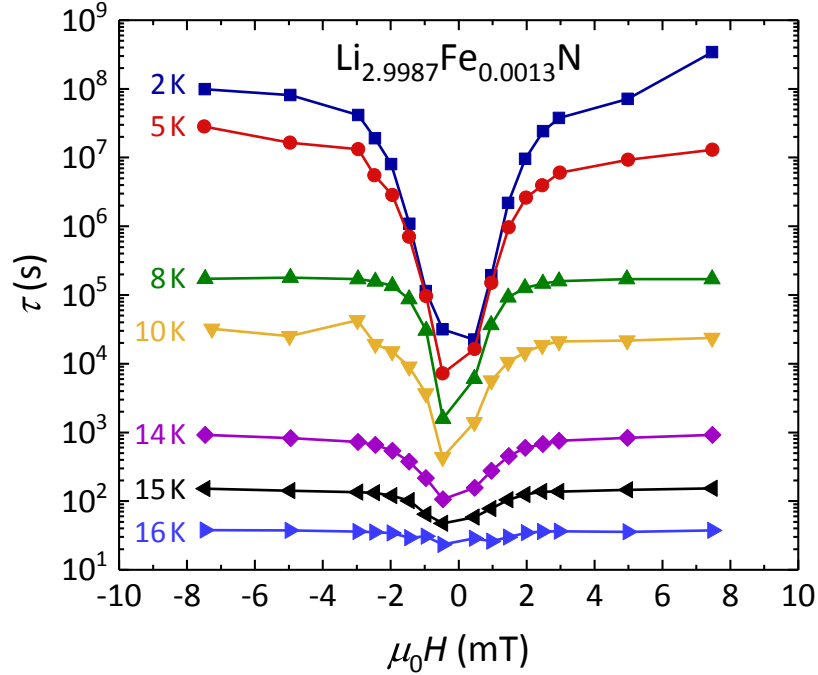


Abbildung 4.28: Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten  $\tau(H)$  von  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Werte wurden aus einer Anpassung von Gleichung (4.3.4) an die zeitabhängige Magnetisierung im ZFC-Verfahren ermittelt.

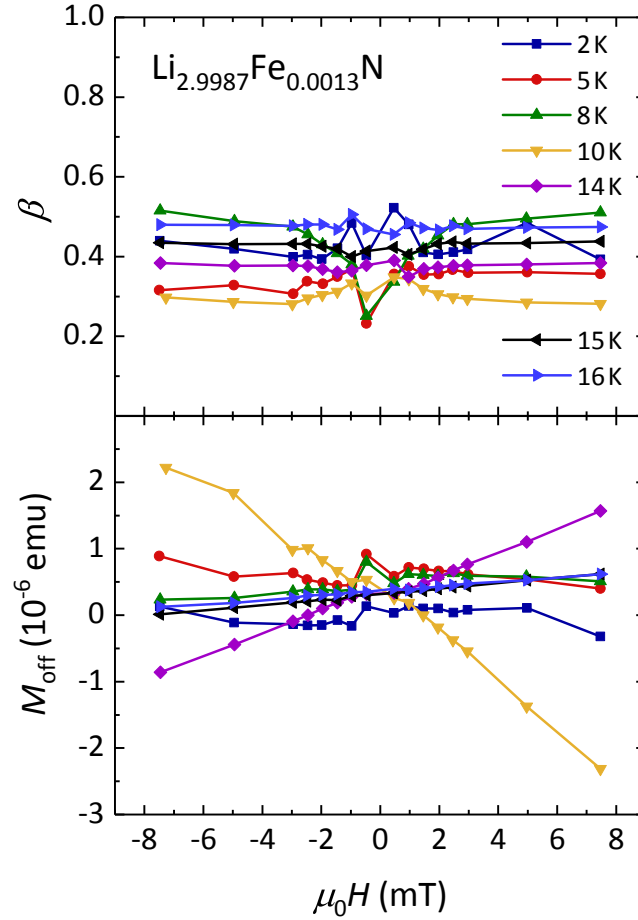


Abbildung 4.29: Freie Fitparameter  $\beta$  (oben) und  $M_{\text{off}}$  (unten) der Anpassung von Gleichung (4.3.4), aus der die in Abbildung 4.28 gezeigten Relaxationszeiten ermittelt wurden.

Die in Abbildung 4.27a beobachtete stärkere Zunahme der Magnetisierung in kleineren Feldern ist eine direkte Konsequenz der scharfen Tunnelresonanz. Dies lässt sich besonders gut erkennen, wenn der Anteil der Magnetisierung an ihrem Gleichgewichtswert  $M(t)/M_{\text{eq}}$  als Funktion der Zeit dargestellt wird, wie in Abbildung 4.30 gezeigt ist. Die monotone Abnahme von  $M(t)/M_{\text{eq}}$  mit dem angelegten Magnetfeld zeigt auf direkte Weise die starke Zunahme der Relaxationszeit.

In Abbildung 4.31 ist der Anteil an der Gleichgewichtsmagnetisierung, welcher nach einer Zeit von 7000 s erreicht wird, als Funktion des angelegten Feldes bei  $T = 2\text{ K}$  dargestellt. Die Kurve ist beinahe vollkommen symmetrisch um  $H = 0$ , wobei der Anteil von  $M(7000\text{ s})/M_{\text{eq}} \approx 0.01$  in  $|\mu_0 H| = 7.5\text{ mT}$  auf fast 0.5 in  $|\mu_0 H| = 0.5\text{ mT}$  zunimmt. Die extreme Abhängigkeit von  $H$  wird auch hier direkt ersichtlich. Die gezeigten Kurven lassen sich sehr gut mit einer Lorentzkurve (durchgezogene Linie) be-

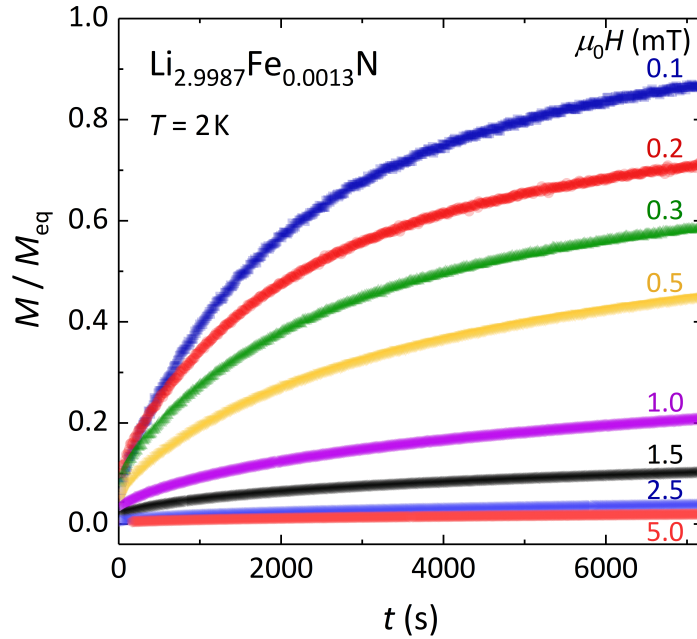


Abbildung 4.30: Anteil der Magnetisierung an der berechneten Gleichgewichtsmagnetisierung von  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  als Funktion der Zeit in verschiedenen kleinen Magnetfeldern  $\mu_0 H$  bei  $T = 2\text{ K}$ .

schreiben. Dies deutet darauf hin, dass inhomogene Verbreiterungen, die beispielsweise von Dipolwechselwirkungen verursacht werden und zu einer Gauß-förmigen Verbreiterung führen, eher klein sind (vergleiche zum Beispiel [69, 84]). Zum Vergleich ist in Abbildung 4.31 der beste Fit mit einer Gaußfunktion (gepunktete Linie) gezeigt. Dieser beschreibt die Daten wesentlich ungenauer und zeigt insbesondere bei den Ausläufern zu höheren Feldern eine starke Abweichung. Eine entsprechende Anpassung an die in Abbildung 4.28 gezeigten Relaxationszeiten ist nicht möglich, was vermutlich an den großen Unterschieden in  $\tau$  von vier Größenordnungen liegt.

Eine Zunahme der Relaxationszeit im angelegten longitudinalen Feld ist im Tunnelregime zu erwarten, da hierdurch die energetische Entartung der Zustände aufgehoben und damit das Tunneln unterdrückt wird. Dies wurde bereits in vielen anderen Systemen, die magnetisches Tunneln zeigen, beobachtet. Außergewöhnlich ist hingegen die extreme Sensitivität im Fall von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ , die unseres Wissens nach in keinem weiteren Material derart ausgeprägt ist. In dem viel studierten SMM  $\text{Fe}_8$  beispielsweise wurde zwar eine Änderung von  $\tau$  um etwa vier Größenordnungen beobachtet, jedoch waren dazu ein Feld von  $\mu_0 H = -100\text{ mT}$  und das Abkühlen der Probe auf Temperaturen unterhalb von  $T = 400\text{ mK}$  notwendig [48]. Typischerweise erhöht ein angelegtes

Feld von der Größenordnung 0.1 T die Relaxationszeit um den Faktor 1–10 (vergleiche beispielsweise [9, 34, 37, 69, 158–161]).

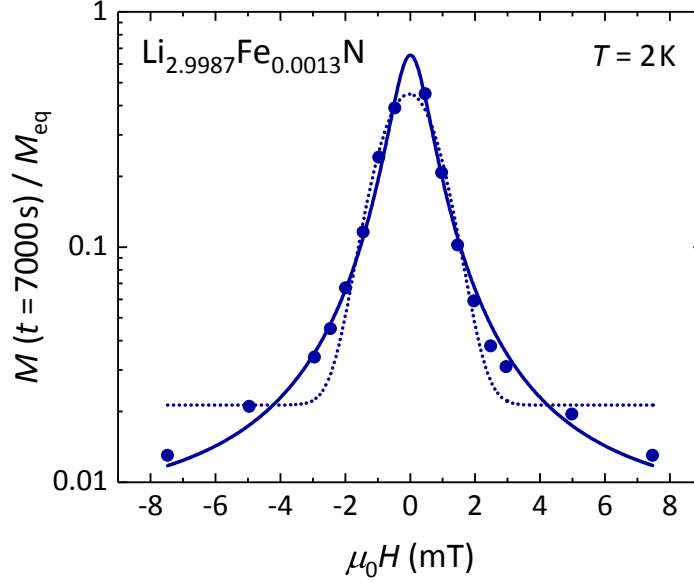


Abbildung 4.31: Anteil der Magnetisierung von  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  an der Gleichgewichtsmagnetisierung, der nach einer festen Zeit von  $t = 7000\text{s}$  erreicht wird, als Funktion kleiner angelegter Magnetfelder bei  $T = 2\text{K}$ . Die durchgezogene und gepunktete Linie stellen Fits einer Lorentz- beziehungsweise Gauß-Kurve mit der selben Anzahl an freien Parametern dar.

Auch bei der Extraktion der Feldabhängigkeit von  $\tau(H, T)$  aus der ZFC-Methode wurde die Auswirkung anderer Fitmethoden untersucht, um die Verlässlichkeit der erhaltenen Werte zu überprüfen. In Abbildung 4.32 sind erneut die Magnetisierungskurven aus Abbildung 4.27a mit zwei alternativen Kurvenanpassungen gezeigt.

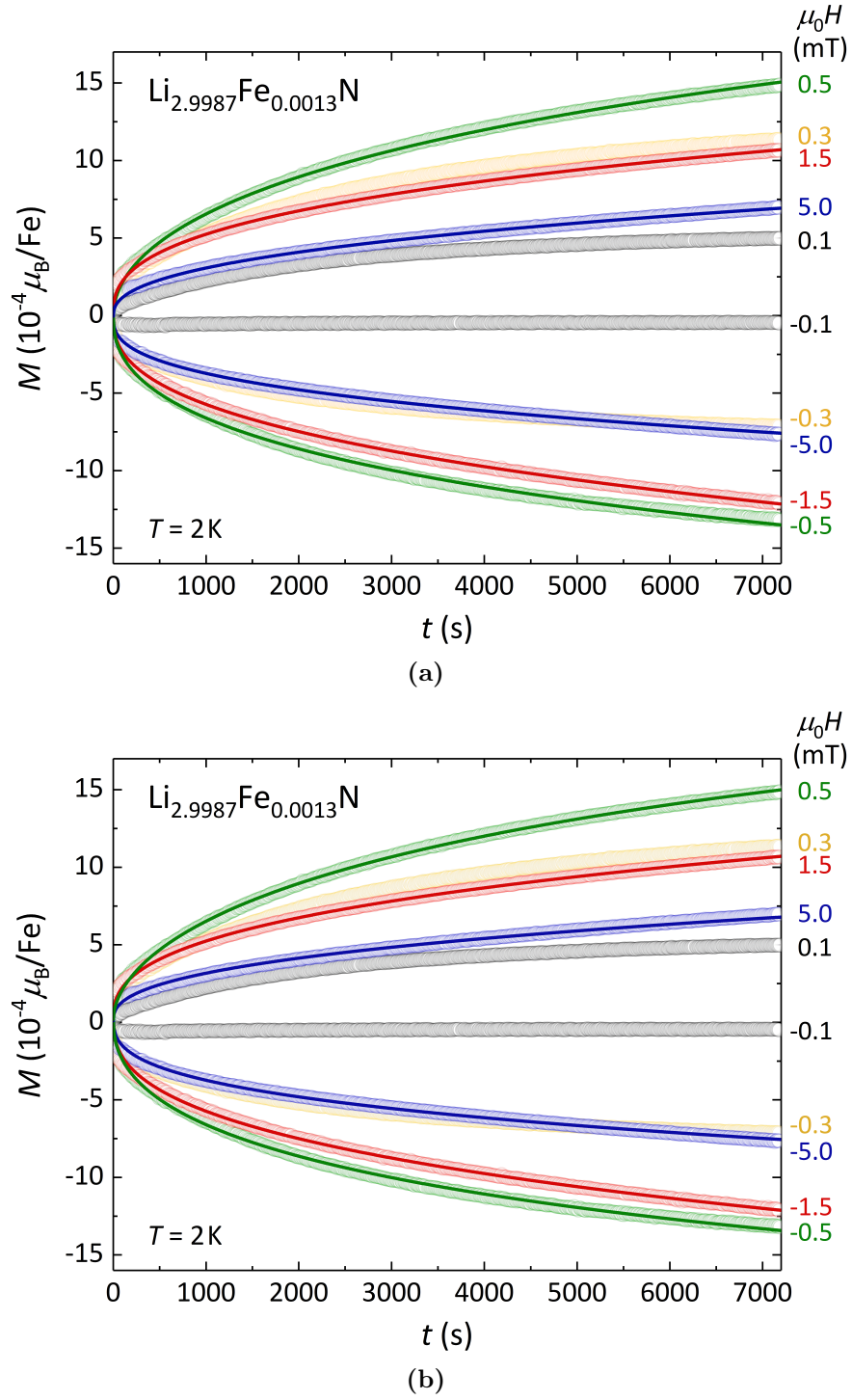


Abbildung 4.32: Magnetisierung von  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  als Funktion der Zeit in verschiedenen Feldern bei  $T = 2 \text{ K}$ . Die durchgezogenen Linien stellen Kurvenfits dar. In (a) wurde die Funktion (4.3.4) mit einer für alle Kurven gleichen Offsetmagnetisierung  $M_{\text{eq}}$  angepasst. In (b) wurde Gleichung (4.4.1) mit drei globalen Offsetmagnetisierungen angepasst.

Im ersten Fall, welcher in Teilabbildung (a) dargestellt ist, wurde die Bedingung eingeführt, dass die Offsetmagnetisierung für alle Kurven denselben Wert annimmt (im Gegensatz zu den in Abbildung 4.29 erhaltenen Werten). Teilabbildung (b) zeigt ebenso eine globale Anpassung an die folgende Funktion:

$$M(H, T, t) = (M_{\text{eq}} + \chi_{\text{off,para}} \cdot H) + (M_{\text{eq}} + \chi_{\text{off,para}} \cdot H) \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right\} + \chi_{\text{off,dia}} \cdot H + M_{\text{off}}. \quad (4.4.1)$$

Hierzu wurde Gleichung (4.3.4) um drei globale Offsets erweitert, die für alle Kurven gleichzeitig angepasst werden:  $M_{\text{off}}$  bezeichnet den bereits oben verwendeten feldunabhängigen Offset der Magnetisierung.  $M_{\text{off,dia}} = \chi_{\text{off,dia}} \cdot H$  beschreibt einen feldabhängigen diamagnetischen Beitrag, der beispielsweise aus einer fehlerhaften Korrektur des Probenhalters und/ oder durch einem Fehler beim Abzug des diamagnetischen Anteils des Wirtsgitters  $\text{Li}_3\text{N}$  aufgrund der Unsicherheit in der Bestimmung der Probenmasse resultiert.  $M_{\text{off,para}} = \chi_{\text{off,para}} \cdot H$  schließlich stellt den Beitrag der eingebauten Fe-Ionen dar, der ebenso durch den Massefehler verursacht wird. Da die Kurvenform durch diesen Beitrag nicht beeinflusst, sondern lediglich der Absolutwert von  $M(t)$  entsprechend skaliert werden sollte, wird dieser Offset nur in der Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_{\text{eq}}$  berücksichtigt. Die in Abbildung 4.32 gezeigten Fits liefern ähnlich gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Daten wie die Anpassungen ohne globale Parameter (vergleiche Abbildung 4.27a).

In Abbildung 4.33 sind die Relaxationszeiten  $\tau(H)$  bei  $T = 2\text{K}$ , die aus den drei verschiedenen Verfahren extrahiert wurden, im Vergleich gezeigt. Insbesondere für  $|\mu_0 H| < 2.5\text{mT}$  stimmen die erhaltenen Relaxationszeiten sehr gut überein. Die Freigabe der zusätzlichen Fitparameter  $\chi_{\text{off,dia}}$  und  $\chi_{\text{off,para}}$  führt lediglich zu geringfügig verbesserter Anpassung der Kurven und zieht kaum eine Änderung in den erhaltenen Werten für  $\tau(H)$  nach sich. Selbst die Berechnung mit einer leicht abweichenden Fe-Konzentration – einhergehend mit unterschiedlichen Gleichgewichtsmagnetisierungen – hat keinen Einfluss auf die jeweiligen Relaxationszeiten der verschiedenen Verfahren (nicht gezeigt). Aus der Beschreibung von  $M(t)$  durch Gleichung (4.3.4) scheinen sich damit verlässliche Werte für die Relaxationszeiten zu ergeben. Auch die gute Übereinstimmung der Kurvenform von  $M(t = 7000\text{s})/M_{\text{eq}}$  mit der Relaxationsrate  $1/\tau(H)$  (nicht gezeigt) zeigt die zuverlässige Bestimmung der Relaxationszeiten.

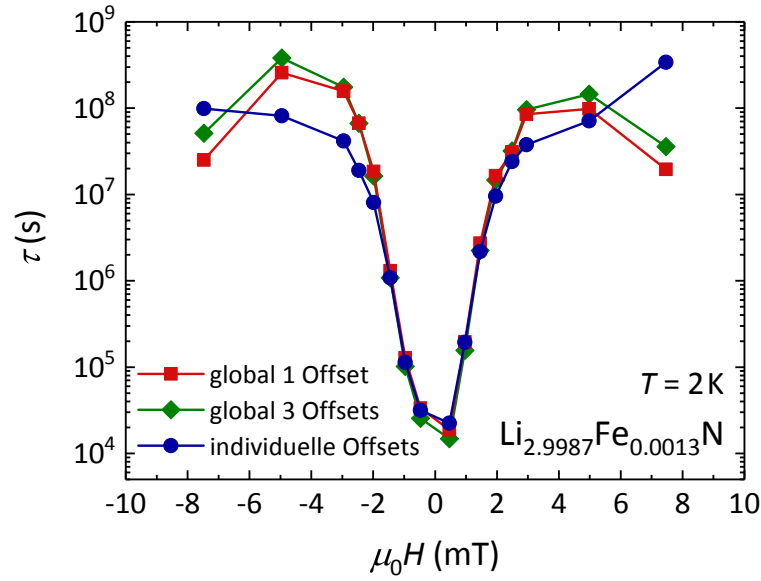


Abbildung 4.33: Vergleich der feldabhängigen Relaxationszeiten von  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  bei  $T = 2\text{ K}$ , die auf drei unterschiedliche, im Haupttext genauer erläuterte, Arten ermittelt wurden: Aus einem Fit von Gleichung (4.3.4) mit einer Offsetmagnetisierung  $M_{\text{eq}}$ , die individuell (blaue Kreise), beziehungsweise für alle Kurven gleichzeitig angepasst wurde (rote Quadrate), sowie einer Anpassung von Gleichung (4.4.1), die drei Offsets enthält, welche gleichzeitig angepasst wurden (grüne Rauten).

Die Bestimmung von  $\tau(H)$  für verschiedene Temperaturen ermöglicht die Konstruktion von  $\tau(T)$  in Form eines Arrheniusgraphen für verschiedene Werte von  $H$ . Hierzu wurde für jede Temperatur der Mittelwert aus den Relaxationszeiten bei positivem und negativem Feldwert gebildet. Die Daten wurden wie zuvor mit den aus der AC-Messung ermittelten Relaxationszeiten kombiniert. Der resultierende Graph ist in Abbildung 4.34 gezeigt.

Die Kurven können erneut durch eine Kombination aus Orbach-, Raman- und Tunnelprozessen [Gleichung (4.3.7)] beschrieben werden. Da hier insgesamt acht Kurven für die Anpassung zur Verfügung stehen, konnten die Parameter zur Beschreibung des Orbach-Anteils gemeinsam gefittet werden. Mit  $\Delta E/k_B = 400(8)\text{ K}$  und  $\tau_0 = 9(4) \cdot 10^{10}\text{ s}$  wurden dabei etwas abweichende Werte im Vergleich zur FC-Methode erhalten. Der Raman-Exponent wurde erneut auf  $n = 9$  festgesetzt, um die Anzahl an freien Parametern klein zu halten, deren resultierende Werte in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Mit zunehmender Feldstärke wird die Relaxation durch Quantentunneln systematisch extrem verlangsamt. Gleichzeitig nimmt auch die durch den Ramanprozess bedingte Relaxationszeit leicht zu ( $\tau_{\text{Raman}} \propto C^{-1}$ ).

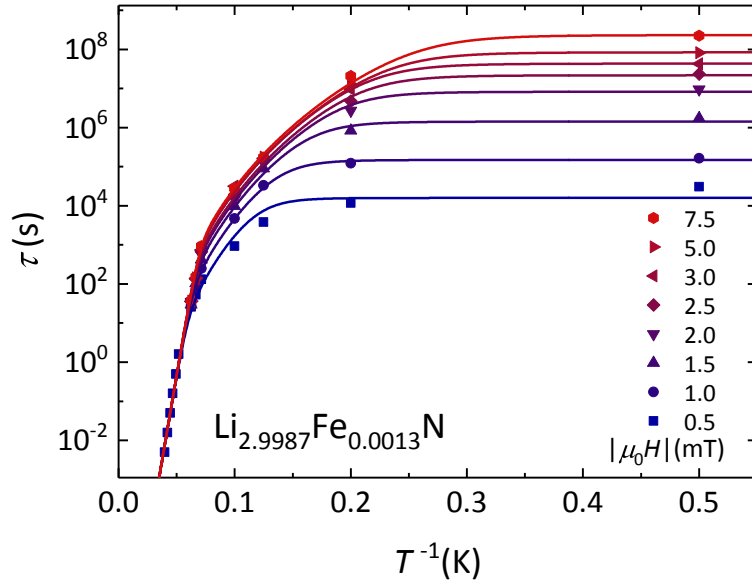


Abbildung 4.34: Temperaturabhängige Relaxationszeiten in  $\text{Li}_{2.9987}\text{Fe}_{0.0013}\text{N}$  bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern, die aus der Anpassung von Gleichung (4.3.4) an die ZFC-Magnetisierungsmessungen ermittelt wurden. Die Relaxationszeiten für  $T > 20\text{ K}$  wurden aus Messungen der AC-Suszeptibilität in  $H = 0$  ermittelt. Durchgezogene Linien stellen Fits von Gleichung (4.3.7) an die Daten im gesamten dargestellten Temperaturintervall dar.

$ \mu_0 H $ (mT)	$C$ ( $\text{K}^{-9}\text{s}^{-1}$ )	$\tau_{\text{QTM}}$ (s)
0.5	$53(10) \cdot 10^{-14}$	$1.6(4) \cdot 10^4$
1.0	$21(4) \cdot 10^{-14}$	$1.5(4) \cdot 10^5$
1.5	$11(3) \cdot 10^{-14}$	$1.4(4) \cdot 10^6$
2.0	$7.4(2) \cdot 10^{-14}$	$8.2(27) \cdot 10^6$
2.5	$6.0(2) \cdot 10^{-14}$	$2.2(8) \cdot 10^7$
3.0	$4.3(9) \cdot 10^{-14}$	$4.3(15) \cdot 10^7$
5.0	$4.3(9) \cdot 10^{-14}$	$8.4(30) \cdot 10^7$
7.5	$3.5(7) \cdot 10^{-14}$	$2.3(9) \cdot 10^8$

Tabelle 4.3: Freie Parameter zur Beschreibung der Relaxationszeiten durch Gleichung (4.3.7) für die in Abbildung 4.34 gezeigten Fits. Die Orbachparameter wurden gemeinsam angepasst und ergaben Werte von  $\Delta E/k_{\text{B}} = 400(8)\text{ K}$  und  $\tau_0 = 9(4) \cdot 10^{10}\text{ s}$ .



Um den Einfluss der Messtechnik zu überprüfen, wird zum Abschluss dieses Kapitels noch ein Vergleich zwischen den Relaxationszeiten gezogen, welche aus den beiden Messverfahren, das heißt aus ZFC und FC, ermittelt wurden. In Abbildung 4.35 sind die jeweiligen Werte für beide Methoden inklusive der entsprechenden Kurvenanpassungen nach Gleichung (4.3.7) gezeigt. Da die Relaxation im exakten Nullfeld für den Fall der ZFC-Messung nicht möglich ist, wurde  $\tau$  für den Vergleich aus der Messung mit dem kleinsten angelegten Feld extrahiert, das einen sinnvoll konvergierenden Fit erlaubt ( $|\mu_0 H| = 0.5$  mT). Die außerordentlich gute Übereinstimmung der Relaxationszeiten, die aus den zwei verschiedenen Techniken erhalten wurden, zeigt erneut, dass die Anpassung von  $M(t)$  mit einer gestreckten Exponentialfunktion verlässliche Werte für  $\tau$  liefert.

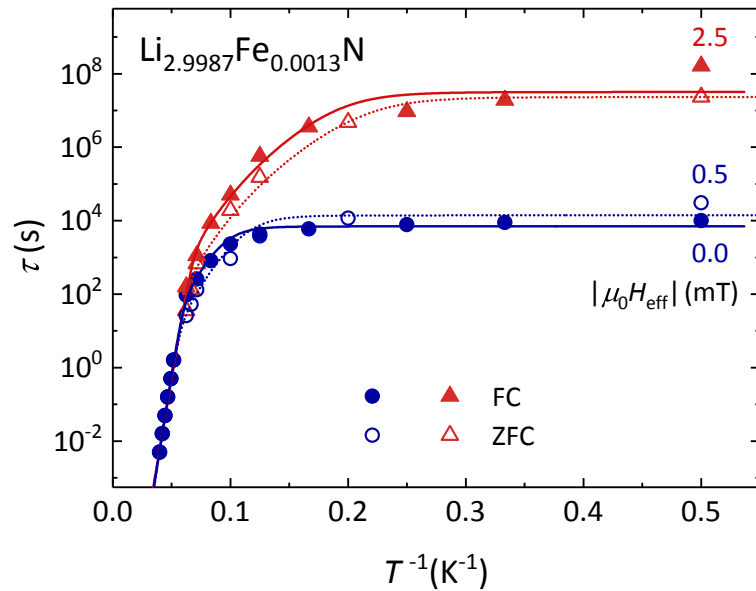


Abbildung 4.35: Vergleich der temperaturabhängigen Relaxationszeiten, die aus den FC- (gefüllte Symbole) beziehungsweise ZFC- (offene Symbole), sowie AC-Messungen ( $T > 20$  K) ermittelt wurden. Die Linien stellen Fits der Funktion (4.3.7) an die FC- (durchgezogen) beziehungsweise ZFC-Daten (gepunktet) dar.

## 4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die magnetischen Eigenschaften von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit starker Verdünnung der Fe-Ionen ( $x \ll 1\%$ ) diskutiert. Dabei lassen sich alle gewonnenen Daten auf der Basis einer Beschreibung von Eisen im Einzelionenbild erklären.

Das Verhalten von isothermer und temperaturabhängiger Magnetisierung lässt sich mit dem theoretisch vorhergesagten effektiven Gesamtdrehimpuls von  $J = 7/2$  im Grundzustand der Fe-Ionen beschreiben (Abschnitte 4.1 und 4.2). Dieser führt zu dem beobachteten hohen Sättigungsmoment von  $5\mu_B$  für  $H \parallel c$ . Die Beschreibung der temperaturabhängigen Magnetisierung erfordert eine explizite Berücksichtigung der vier Dubletts mit  $m_J = \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ . Bei der Modellierung dieser Dubletts durch äquidistante Niveaus ergibt sich ein Abstand von  $\Delta E \approx 22\text{ meV}$ , welcher sehr gut mit theoretischen Vorhersagen verschiedener Modelle übereinstimmt [38,90,93,94,104].

Durch die hohe magnetische Anisotropie der Eisenionen kommt es zu starken Relaxationseffekten, sobald die thermische Gleichgewichtsmagnetisierung durch Änderung der Temperatur oder des angelegten Magnetfeldes einen neuen Wert erhält. Dies führt unter anderem zu einer magnetischen Hysterese, die bis zu Temperaturen von  $T = 16\text{ K}$  beobachtet werden kann. Des Weiteren kommt es bei diskreten Magnetfeldern zu einer sprunghaften Änderung der Magnetisierung in den Hystereseschleifen. Der starke Einfluss von kleinen transversalen Magnetfeldern (Größenordnung Millitesla) auf die Sprunghöhe im Nullfeld belegt eindeutig, dass dieser Sprung durch ein Quantentunneln der Magnetisierung zustande kommt. Außerdem konnte die extreme Abhängigkeit der Relaxationszeit bei  $H_z \approx 0$  von einem angelegten longitudinalen Magnetfeld demonstriert werden (Abschnitt 4.4). Die beobachtete Tunnelresonanz ist extrem schmal und kann schon in winzigen Feldern von der Größenordnung weniger Millitesla nahezu vollständig unterdrückt werden. Diese extreme Sensitivität ist unseres Wissens nach einzigartig und in keinem anderen SMM oder SIM beobachtet worden. Vermutlich liegt die Ursache hierfür in der schwachen Wechselwirkung der stark verdünnten Eisenionen in der isolierenden Matrix aus Lithiumnitrid begründet. Außerdem ist die Defektkonzentration in dem binären System  $\text{Li}_3\text{N}$  vermutlich wesentlich kleiner als in komplexen organischen Molekülen. Dies minimiert die Verkipfung der leichten Achsen einzelner Kristallite und damit auch die Verteilung interner Felder über den Kristall. Letztendlich resultiert hieraus eine kleine Verteilung der Relaxationszeiten.

Die gesamte Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten ( $T = 2\text{--}300\text{ K}$ ) konnte durch eine Kombination aus drei Termen beschrieben werden, welche in verschiedenen Temperaturintervallen den jeweils dominanten Relaxationsprozess beschreiben (Abschnitt 4.3):

- Ein Orbachprozess bei höheren Temperaturen ( $T > 20\text{ K}$ ),
- ein Ramanprozess bei mittleren Temperaturen ( $10\text{ K} < T < 20\text{ K}$ ), sowie
- das Quantentunneln der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen ( $T < 10\text{ K}$ ).

Der durch den Fit ermittelte Ramanexponent  $n = 9$  zeigt außerdem, dass der Grundzustand durch ein gut isoliertes Dublett beschrieben werden kann. Wird der QTM-Prozess durch ein angelegtes magnetisches Feld unterdrückt, so bestimmt der Ramanprozess auch bei tieferen Temperaturen die Relaxationszeit.

Die Beobachtung von Tunnelprozessen setzt bei einer Beschreibung des Grundzustandes durch einen halbzahligen Gesamtdrehimpuls ( $J = 7/2$ ) voraus, dass interne transversale Magnetfelder vorliegen, welche eine Mischung der Zustände verursachen. Diese könnten beispielsweise durch Hyperfeinwechselwirkungen oder Dipolwechselwirkungen mit anderen Fe-Ionen zustande kommen. Die in Abschnitt 4.2.2 durchgeführte Abschätzung weist darauf hin, dass Dipolfelder bei  $x = 0.1\%$  eine vernachlässigbare Rolle spielen ( $\mu_0 H_{\text{Dipol}} < 0.2\text{ mT}$ ). Weitere Indizien dafür sind die fehlende Abhängigkeit der Tunnelaufspaltung von der Magnetisierung vor dem Tunnelvorgang (Abschnitt 4.2.2), sowie die Beschreibung des feldabhängigen Magnetisierungsanteils an der Gleichgewichtsmagnetisierung durch eine Lorentzkurve (Abschnitt 4.4). Die Auswirkung von Hyperfeinfeldern wird in Kapitel 6 näher untersucht.

Es wurde eine Möglichkeit präsentiert, aus der Transversalfeldabhängigkeit der Tunnelaufspaltung [Gleichung (4.2.1)] den Wert der internen Transversalfelder, sowie die Anisotropieenergie  $D$  zu bestimmen. Bisher steht der dafür erforderliche Formalismus lediglich für den Fall einer Beschreibung des Systems durch den Hamiltonoperator (2.2.5) zur Verfügung. Zur Verfolgung der Entwicklung der Tunnelaufspaltung in sehr kleinen Transversalfeldern sollten weitere Experimente mit erhöhter Punktdichte nahe  $H_x = 0$  durchgeführt werden, da bisher nur drei Punkte im Intervall  $[0, 20\text{ mT}]$  zur Verfügung stehen. Hierdurch würde eine wesentlich genauere Abschätzung der internen Felder ermöglicht.



## 5 Entwicklung der Magnetisierung mit zunehmender Fe-Konzentration

Bei hohen Fe-Konzentrationen ( $x \approx 30\%$ ) erinnert das magnetische Verhalten von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  eher an einen klassischen Ferromagneten, als an SMMs (siehe Kapitel 2.4 und [40]). Zudem zeigt sich in [35], dass mit zunehmender Konzentration beispielsweise die Sprünge in den isothermen Magnetisierungskurven  $M(H)$  stark unterdrückt werden. Da in letztgenannter Arbeit jedoch nur zwei Konzentrationen unterhalb von  $x = 6\%$  untersucht wurden und Quantentunneln der Magnetisierung vor allem für kleine Konzentrationen relevant scheint, widmet sich dieses Kapitel der Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften vom Fe-Gehalt für „mittlere“ Dotierungen, das heißt  $0.1\% \leq x \leq 2.9\%$ .

### 5.1 Isotherme Magnetisierung

In Abbildung 5.1a sind isotherme Magnetisierungskurven von Proben mit verschiedenem Fe-Gehalt bei einer Temperatur von  $T = 2\text{ K}$  zu sehen. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Magnetisierung auf ihren jeweiligen Sättigungswert  $M_{\text{sat}}$  bei  $T = 2\text{ K}$  normiert dargestellt. Die Werte von  $M_{\text{sat}}$  stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein (siehe Anhang, Tabelle B.1 und Abbildung B.1). Der Sprung in  $M(H)$  bei  $H = 0$  nimmt mit steigendem Fe-Anteil  $x$  stark ab, was darauf hindeutet, dass bereits bei diesen geringen Konzentrationssteigerungen das QTM deutlich schwächer wird. Gleichzeitig nimmt jedoch die Magnetisierung mit abnehmender Feldstärke bei höheren Konzentrationen zunehmend schneller ab, die Hysteresekurven werden „runder“ und die Koerzitivfeldstärke  $H_C$  nimmt ab.

Abbildung 5.1b zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von  $H_C$  bei  $T = 2\text{ K}$  im Vergleich mit Daten, die aus [35] extrahiert wurden. Um einen besseren Vergleich mit [35] zu

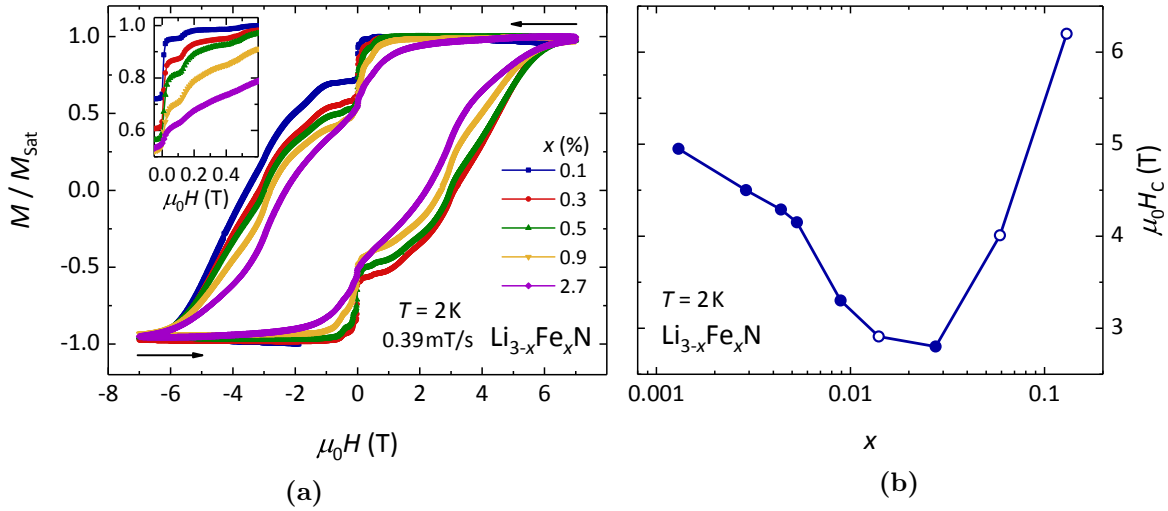


Abbildung 5.1: (a) Isotherme Magnetisierung von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  bei  $T = 2\text{ K}$  ( $\mu_0 dH/dt = 0.39\text{ mT/s}$ ) für verschiedene Fe-Konzentrationen  $x$ . (b) Konzentrationsabhängigkeit der Koerzitivität  $\mu_0 H_C$  bei  $T = 2\text{ K}$ . Die gefüllten Symbole entsprechen eigenen Messungen mit einer effektiven Sweep rate von  $2.9\text{ mT/s}$ . Die zugehörigen  $M(H)$ -Kurven sind im Anhang in Abbildung B.2 dargestellt. Die offenen Symbole wurden aus [35] extrahiert; die Sweep rate betrug hier  $2\text{ mT/s}$ .

ermöglichen, wurde hier eine höhere Sweep rate ( $\mu_0 dH/dt = 2.9\text{ mT/s}$ ) gewählt, als für die in Abbildung 5.1a gezeigten Daten. Bei Betrachtung der Koerzitivfelder, die sich aus den eigenen Messungen ergeben (geschlossene Symbole) und denjenigen, die aus [35] entnommen wurden (offene Symbole) ist ein kontinuierlicher Verlauf mit einem Minimum von  $H_C$  bei  $x \approx 2\%$  zu erkennen.

Die Zunahme des Koerzitivfeldes mit abnehmender Fe-Konzentration für  $x < 2\%$  deutet darauf hin, dass die Fe-Ionen nur schwach mit ihrer Umgebung wechselwirken, die Kopplung an Phononen also klein ist: Mit abnehmendem Fe-Anteil sind die Ionen zunehmend voneinander isoliert. Gleichzeitig ist die Energiebarriere für einen Spinflip für jedes einzelne Fe-Ion extrem hoch. Aufgrund der geringen Kopplung an das Gitter wird das magnetische Verhalten maßgeblich durch diese Energiebarriere bestimmt. Die Ionen haben mit abnehmendem  $x$  aufgrund schwächerer Fe-Fe-Wechselwirkungen immer weniger Möglichkeit zum Energieaustausch und die Relaxation wird damit zunehmend langsamer, was zu einer Zunahme von  $H_C$  führt. Für größere Fe-Anteile  $x > 2\%$  treten hingegen zunehmend magnetische Wechselwirkungen in den Vordergrund. Diese scheinen eine Art ferromagnetische Ordnung zu favorisieren, wobei gleichzeitig das

Quantentunneln der Magnetisierung durch interne Felder zunehmend verhindert wird. Aus diesem Grund nimmt  $H_C$  für  $x > 2\%$  mit der Fe-Konzentration zu.

Die Ableitung der Magnetisierung  $dM/dH$  (Abbildung 5.2) lässt die Sprünge in den Hystereseschleifen besonders gut erkennen. Wie in der Vergrößerung (Abbildung 5.2b) zu sehen ist, zeigen die Peakpositionen in dem untersuchten Bereich nur eine sehr schwache Konzentrationsabhängigkeit. Die Tatsache, dass die Anzahl der Sprünge ebenso keine Konzentrationsabhängigkeit zeigt, ist ein Indiz dafür, dass etwaige zusätzliche Spezies nicht für die beobachtete „Feinstruktur“ in  $M(H)$  bei kleinen Feldern verantwortlich sein können.

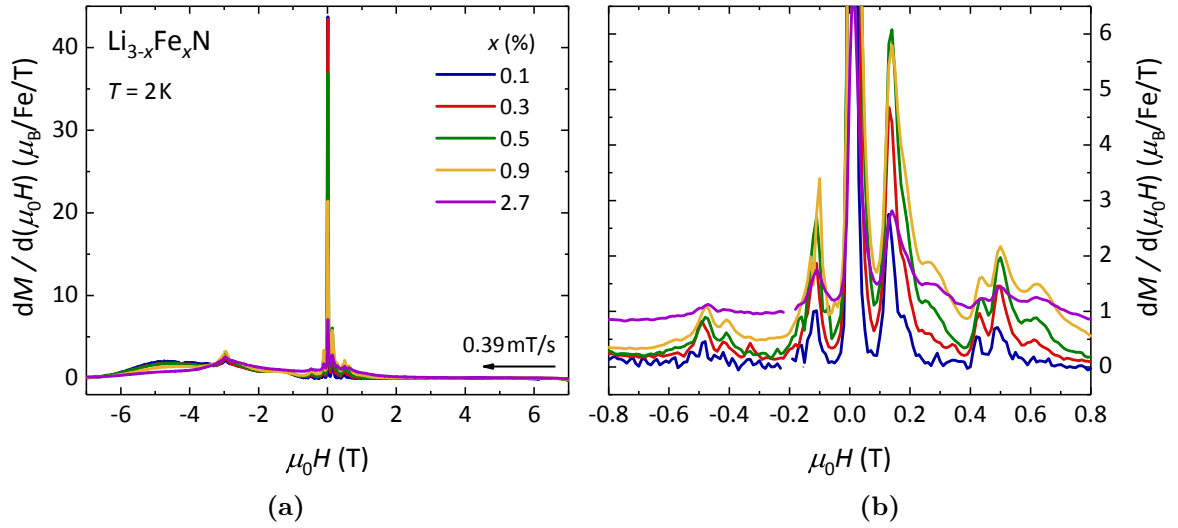


Abbildung 5.2: (a) Ableitung  $dM/dH$  der isothermen Magnetisierungskurven aus Abbildung 5.1a für  $dH/dt < 0$ . (b) Vergrößerte Darstellung für den Bereich niedriger Feldstärken.

Die Höhe des Nullfeldmaximums nimmt mit zunehmendem  $x$  systematisch ab. Die Intensität der übrigen Peaks nimmt jedoch – abgesehen von der Probe mit höchstem Fe-Gehalt,  $x = 2.7\%$  – mit der Konzentration relativ stark zu. Dies deutet darauf hin, dass diese Peaks durch ein kollektives Tunneln von Spins verursacht werden (vergleiche [23, 76, 162–164]). Diese sogenannte „Spin-Spin-Cross-Relaxation“ (SSCR) involviert Paare von Spins, die über eine schwache Dipol- oder Austausch-Wechselwirkung gekoppelt sind und kann als Austausch virtueller Phononen betrachtet werden [162]. Daher kann ein kollektiver Übergang prinzipiell immer dann stattfinden, wenn bei einem Magnetfeld die Energiedifferenz von niedriger liegenden Zuständen mit der von höher liegenden Zuständen übereinstimmt. Eine gute Erklärung dieses Phänomens findet sich beispielsweise in [162]. Mit zunehmendem  $x$  wird auch ein eventueller Super-

austausch der Fe-Ionen an Relevanz gewinnen, wodurch die Wahrscheinlichkeit von SSCR-Übergängen zunimmt.

In Abbildung 5.3a sind die Energiedifferenzen zwischen allen Niveaus des Spins  $J = 7/2$  dargestellt, die sich aus dem Zeeman-Diagramm 4.11 ergeben. Abbildung 5.3b zeigt eine Vergrößerung des experimentell relevanten Bereiches. Die Schnittpunkte treten, verglichen mit den Kreuzungspunkten im Zeeman-Diagramm, bei deutlich niedrigen Feldwerten auf und stellen jeweils einen potentiellen SSCR-Übergang dar. Dennoch lassen sich die Peaks in  $dM/dH$  bei kleinen Werten von  $H$  damit nicht erklären, da der erste SSCR-Übergang bei 2.4 T zu erwarten wäre. Hierfür muss ein zusätzlicher Term im Hamiltonoperator auftreten, der eine Wechselwirkung auf einer Energieskala beschreibt, die in etwa um einen Faktor 10 kleiner ist.

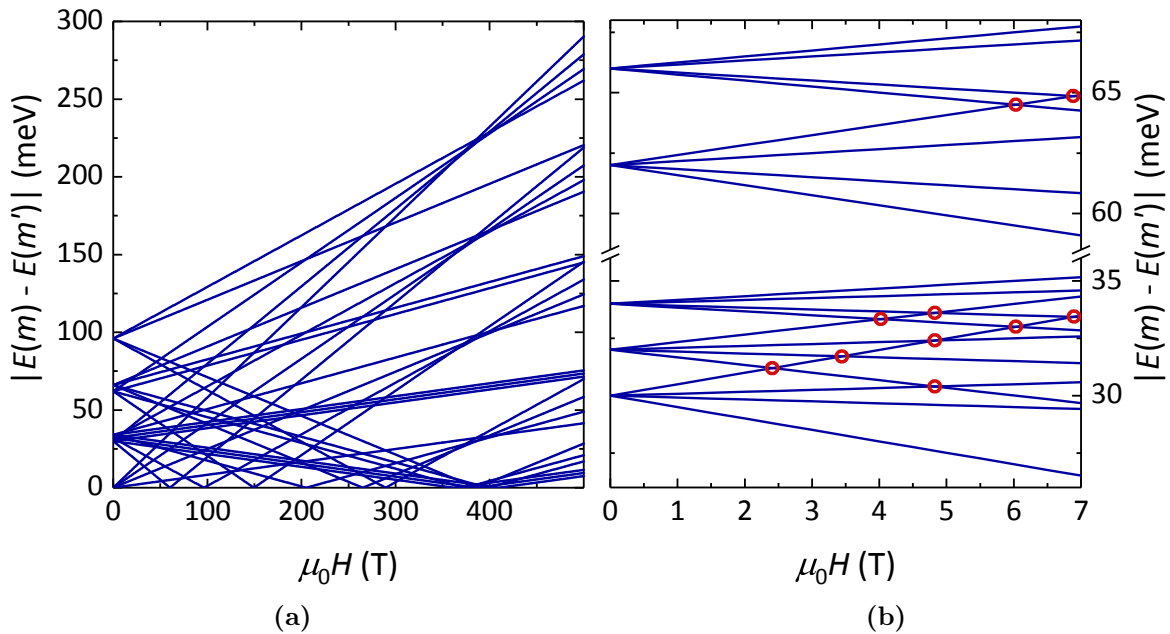


Abbildung 5.3: (a) Energiedifferenzen der Niveaus, die aus dem Zeeman-Diagramm 4.11 ermittelt wurden. Für einen möglichen kollektiven Tunnelprozess müssen zwei dieser Differenzen übereinstimmen. (b) Vergrößerung des experimentell relevanten Bereichs. Die möglichen SSCR-Übergänge sind rot eingekreist.

Einen solchen Term verursacht der bereits in Kapitel 4.2.2 eingeführte Stevens-Operator  $\mathcal{O}_6^6$ , der symmetriebedingt im Kristallfeld auftritt. Dieser senkt das Grundzustandsdublett zu tieferen Energien hin ab, während das erste angeregte Dublett angehoben wird (vergleiche Abbildung 4.15). Während der Einfluss auf die Entartungspunkte im bisher betrachteten Einzel-Spin Zeeman-Diagramm nur gering ist, verschieben sich die SSCR-



Übergänge bei geeigneter Wahl des Parameters  $B_6^6$  zu ausreichend niedrigen Feldern, um die zusätzlichen Sprünge in den Hystereseschleifen erklären zu können.

Zur Berechnung der Energieniveaus wird der Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ZFS}} + B_6^6 \mathcal{O}_6^6 = \mathcal{H}_{\text{ZFS}} + B_6^6 \cdot \frac{1}{2}(\mathbf{J}_+^6 + \mathbf{J}_-^6), \quad (5.1.1)$$

mit

$$\mathcal{H}_{\text{ZFS}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a \end{pmatrix}, \quad (5.1.2a)$$

$$\mathbf{J}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{16} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{7} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.1.2b)$$

und analog  $J_-$  [140, S. 844] in der Basis der  $J_z$  Eigenzustände ( $|+7/2\rangle, |+5/2\rangle, |+3/2\rangle, |+1/2\rangle, |-1/2\rangle, |-3/2\rangle, |-5/2\rangle, |-7/2\rangle$ ) dargestellt.

Er nimmt dann folgende Form an:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & e & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a \end{pmatrix}, \quad (5.1.3)$$

mit  $e = 360 \cdot \sqrt{7} \cdot B_6^6$ . Für die Eigenwerte von  $\mathcal{H}_{\text{ZFS}}$  wurden die in [104] berechneten Energien  $a = 0$ ,  $b = 30$ ,  $c = 62$ , sowie  $d = 96$  meV eingesetzt. Aufgrund der einfachen Gestalt lässt sich  $\mathcal{H}$  analytisch diagonalisieren. Die Rechnung inklusive der neuen Eigenwerte, sowie der zugehörigen Eigenvektoren nach der Diagonalisierung sind im Anhang A zu finden. Anschließend wurde  $B_6^6$  so angepasst, dass Übergänge innerhalb des beobachteten Bereiches möglich sind.

In Abbildung 5.4 sind die im Messbereich relevanten Energiedifferenzen der Zustände von  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ZFS}} + B_6^6 \mathcal{O}_6^6 + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$  für die gefundene Parameterwahl  $B_6^6 = 4.9 \cdot 10^{-3}$  meV dargestellt. Die Vergrößerung (Abbildung 5.4b) zeigt, dass nun fünf SSCR-Übergänge unterhalb von  $\mu_0 H = 1$  T möglich sind. Der zweifach entartete Übergang im nächsthöheren Feld ist hingegen erst bei  $\mu_0 H = 3.9$  T zu finden, was sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt, wie in Abbildung 5.5a zu sehen ist. Hier sind erneut die konzentrationsabhängigen Kurven  $dM/dH$  gegen  $H$  im ersten Quadranten aufgetragen. Die schwarz gestrichelten Linien stellen alle möglichen SSCR-Übergänge für  $B_6^6 = 4.9 \cdot 10^{-3}$  meV dar. Abgesehen vom Peak bei 0.5 T ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Auch das im Inset gezeigte breite Maximum bei  $\approx 4$  T, sowie insbesondere die Abwesenheit weiterer beobachteter Peaks im Bereich zwischen  $\mu_0 H \approx 0.7$  T und  $\approx 4$  T, ist konsistent mit den berechneten SSCR-Positionen. Vor Berechnung der im Inset von Abbildung 5.5a gezeigten Ableitung wurde der Savitzky-Golay-Algorithmus in der Software Origin2017 zur Glättung der Daten eingesetzt. Die verwendeten Parameter sind: 20 Punkte im Fenster, polynomiale Ordnung 2.

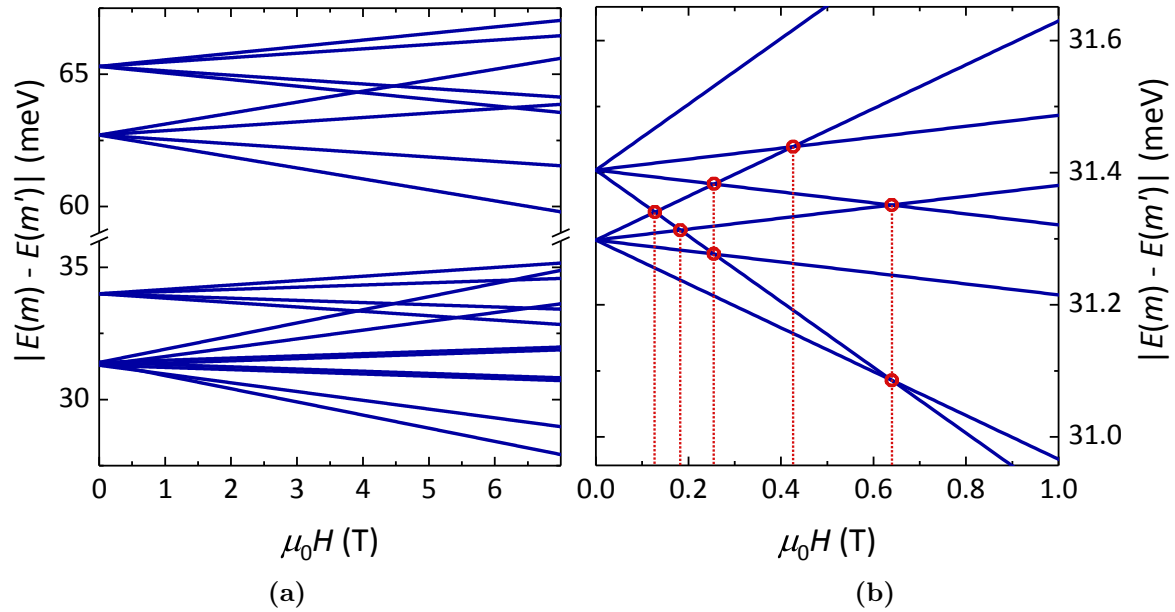


Abbildung 5.4: (a) Energiedifferenzen aus Abbildung 5.3 für  $\mu_0 H \leq 7$  T unter Berücksichtigung des Operators  $\mathcal{O}_6^6$  (für  $B_6^6 = 4.9 \cdot 10^{-3}$  meV). (b) Vergrößerung des relevanten Energiebereichs für  $\mu_0 H \leq 1$  T. Die möglichen SSCR-Prozesse und deren Positionen sind rot markiert.

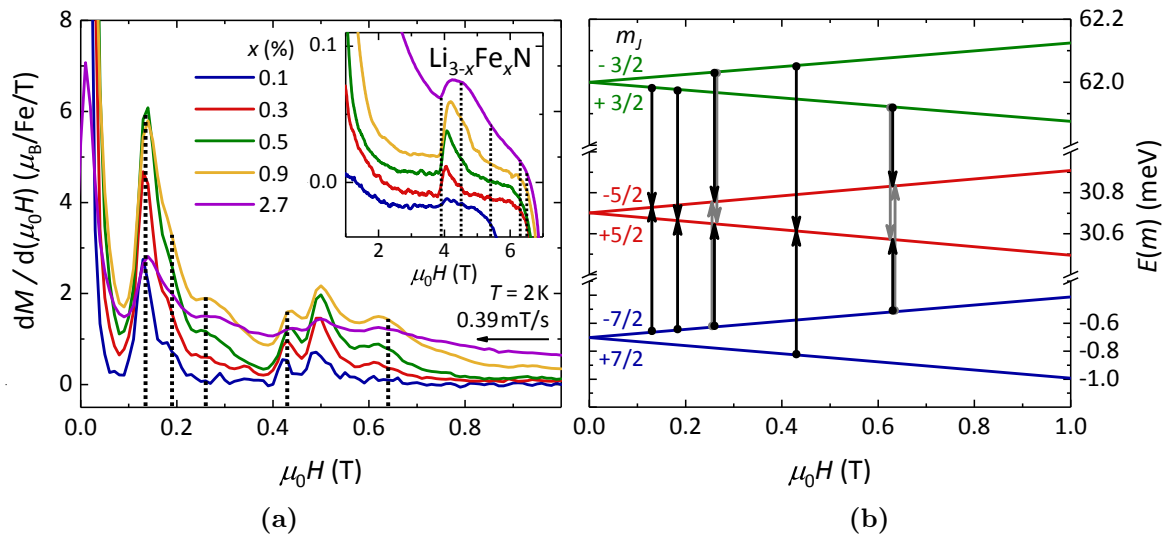


Abbildung 5.5: (a) Feldabhängigkeit der Ableitung  $dM/dH$  bei verschiedenen Fe-Konzentrationen. Die schwarz gestrichelten Linien markieren alle möglichen kollektiven (SSCR) Tunnelprozesse für  $B_6^6 = 4.9 \cdot 10^{-3}$  meV (siehe Abbildung 5.3). Im Inset ist der Bereich höherer Felder dargestellt. Die Kurven wurden hier vor dem Ableiten geglättet (siehe Haupttext). Für eine bessere Übersichtlichkeit sind hier alle Kurven mit  $x > 0.1$  % vertikal verschoben. (b) Relevanter Bereich des konstruierten Zeeman-Diagramms im besprochenen Fall für  $\mu_0 H \leq 1$  T. Die schwarzen und grauen Pfeile markieren mögliche kollektive Tunnelprozesse.

Die Kopplung von mehr als zwei Spins sollte vorwiegend zu einer Verbreiterung, sowie einer leichten Verschiebung der beobachteten Übergänge führen [162]. Bei genauer Betrachtung von Abbildung 5.5a fällt auf, dass mit zunehmender Fe-Konzentration beides der Fall ist. Die Anpassung einer Gaußkurve an die einzelnen Peaks zeigt, dass deren Breite mit  $x$  zunimmt (beispielsweise von  $\approx 1.6\text{--}4.7\text{ mT}$  bei  $x = 0.1\%$  zu  $5.0\text{--}10.3\text{ mT}$  bei  $x = 2.7\%$ ). Gleichzeitig verschieben sich die Resonanzen zu etwas höheren Feldern. Alternativ zur kleinen Energieverschiebung durch den Operator könnte diese durch eine kleine Abweichung der tatsächlichen Energieniveaus von den in [104] berechneten, verursacht werden. Dies führt potentiell ebenfalls zu kollektiven SSCR-Übergängen im beobachteten Feldbereich, selbst bei vernachlässigbarer Auswirkung des Operators  $\mathcal{O}_6^6$  auf die Energien der elektronischen Zustände. Eine kleine Ungenauigkeit in der Berechnung der Energieniveaus ist möglicherweise auch der Grund für den Peak bei  $\mu_0 H = 0.5\text{ T}$ , dessen Ursache bislang ungeklärt ist.

Aufgrund der Tatsache, dass im vorgestellten Modell lediglich Energiedifferenzen betrachtet werden, ist eine äquivalente Auswertung auch bei Annahme der aus der temperaturabhängigen Magnetisierung ermittelten Energieaufspaltung  $\Delta E_{\text{exp}} = 22.4\text{ meV}$  (siehe Kapitel 4.1) möglich. Um SSCR-Übergänge (für  $H \neq 0$ ) zu erlauben, muss eine leichte Abweichung von äquidistanten Niveaus auftreten. Die relativen Abstände wurden identisch mit den in [104] berechneten gewählt. Die Zunahme der Abstände ist, wie auf Seite 53 gezeigt, im Einklang mit den erlaubten Werten für die Verschiebungen  $a$  und  $b$  der Niveaus. Nach entsprechender Anpassung des Parameters  $B_6^6$  (auf  $B_6^6 = 3.7 \cdot 10^{-3}\text{ meV}$ ) erhält man damit SSCR-Übergänge bei identischen Feldwerten wie in Abbildung 5.4b.

Der Peak in  $dM/dH$  schließlich, der im abnehmenden Feld bei  $\mu_0 H \approx -3\text{ T}$  auftritt, nimmt ebenso mit steigender Konzentration an Intensität zu. Die Tatsache jedoch, dass dieser nur auftritt, wenn vorher das Magnetfeld den entsprechenden Wert umgekehrten Vorzeichens durchlaufen hat (siehe Kapitel 4.2), legt nahe, dass der Peak von einem geringen Anteil einer zweiten Spezies verursacht wird, welche für  $|\mu_0 H| > 3\text{ T}$  magnetisch ordnet (vergleiche Abbildung 4.8).

## Entwicklung der Tunnelaufspaltung

Abbildung 5.6 zeigt schließlich die Entwicklung der Tunnelaufspaltung  $\Delta$  im Nullfeld, die mittels der Landau-Zener-Formel (2.2.7) ermittelt wurde. Wie anhand der  $M(H)$ -

Kurven zu erwarten, nimmt diese mit zunehmendem  $x$  leicht ab. Tunnelvorgänge spielen also eine zunehmend kleinere Rolle für die Relaxation der Magnetisierung. Erschwert wird die Auswertung des Magnetisierungssprungs jedoch durch weitere Relaxationseffekte, die neben dem Quantentunneln für eine zusätzliche Abnahme der Magnetisierung sorgen (beispielsweise der Ramanterm in Kapitel 4.4). Diese Prozesse gewinnen mit zunehmender Konzentration an Relevanz (siehe Kapitel 5.3), wodurch die Annahme, dass die Abnahme der Magnetisierung allein durch den Tunnelvorgang verursacht wird, nicht mehr gültig ist. Dies führt zu einer zunehmenden Überschätzung der Tunnelaufspaltung  $\Delta$  mit steigendem Fe-Gehalt. Für eine Abschätzung des Fehlers wurde ein Intervall von  $\mu_0\Delta H = \pm 1$  mT um die Werte  $M_{\text{vor}}(H)$  und  $M_{\text{nach}}(H)$  in Gleichung (2.2.8) betrachtet und der maximale beziehungsweise minimale Magnetisierungssprung ausgewertet. Daraus folgen die in Abbildung 5.6 eingezeichneten Fehlerbalken.

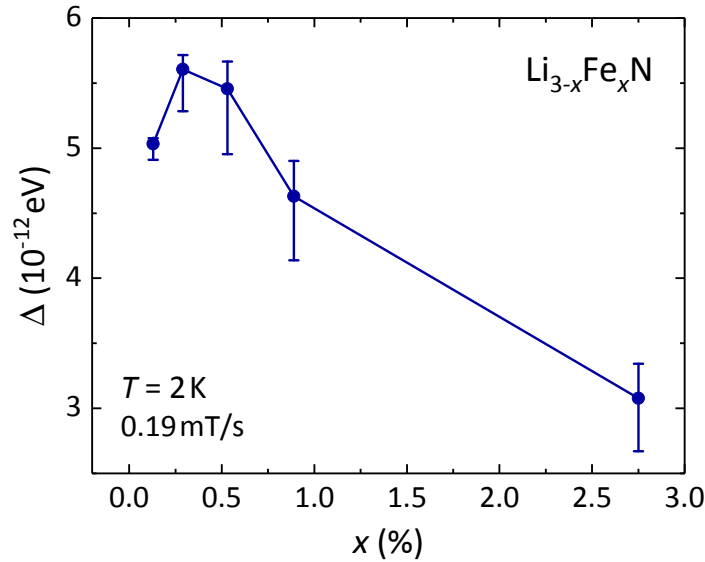


Abbildung 5.6: Entwicklung der Tunnelaufspaltung  $\Delta$  bei  $H = 0$  mit dem Fe-Gehalt  $x$  in  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$ , gemessen bei  $T = 2$  K mit einer effektiven Sweep rate von 0.19 mT/s. Die Fehler wurden aus dem maximalen beziehungsweise minimalen Magnetisierungssprung ermittelt (siehe Haupttext).

## 5.2 Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung

Ein weiterer guter Indikator für die Zunahme von Wechselwirkungen zwischen den Fe-Ionen mit der Fe-Konzentration ergibt sich aus einer Messung der temperaturabhängigen Magnetisierung beim Vergleich von ZFC- und FC-Kurven [42, S. 59 f.]: Die

sogenannte „Blocking-Temperatur“  $T_B$  bezeichnet diejenige Temperatur, an der die ZFC-Magnetisierung ein Maximum zeigt. Die Temperatur, ab der ZFC- und FC-Kurve übereinstimmen, wird als „Irreversibilitäts-Temperatur“  $T_{\text{IRREV}}$  definiert. Je größer nun die Differenz dieser beiden Temperaturen ist, desto größer ist die Verteilung der Relaxationszeiten. In einem idealen SMM liegen vollkommen isolierte Moleküle vor, daher ist  $T_{\text{IRREV}} - T_B = 0$ . In Abbildung 5.7 sind ZFC- und FC-Magnetisierung bei verschiedenen Fe-Konzentrationen gegenübergestellt. Die Differenz  $T_{\text{IRREV}} - T_B$  geht für kleine Konzentrationen gegen Null, bei  $x = 2.7\%$  ist sie hingegen deutlich erhöht. Dies zeigt wiederum die zunehmende Wechselwirkung der Fe-Ionen.

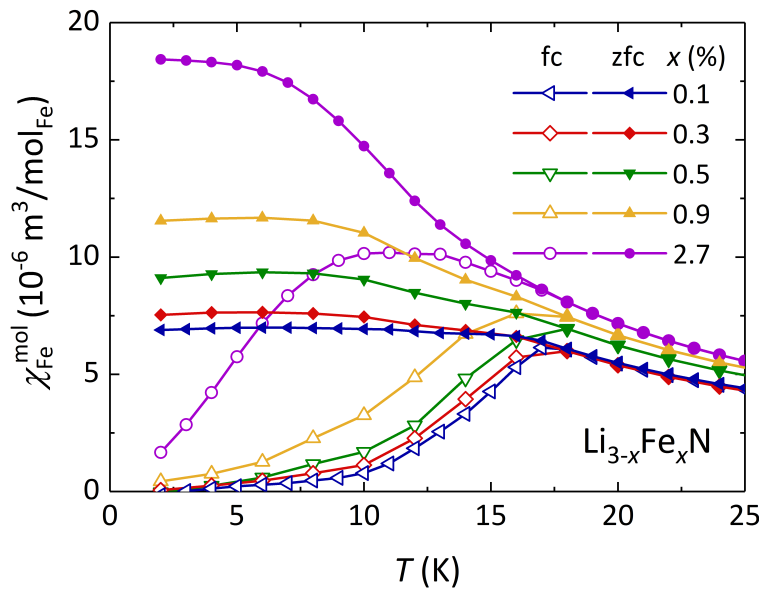


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  im Tieftemperaturbereich für unterschiedliche Fe-Konzentrationen  $x$ . Die gefüllten Symbole stellen FC-Messungen, die ungefüllten ZFC-Messungen, mit  $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$  dar.

### 5.3 Temperatur- und Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten

Abbildung 5.8 zeigt  $\chi''(T, f)$  für verschiedene Fe-Konzentrationen  $x$ . Mit zunehmendem Fe-Gehalt bleibt die Position der beiden Peaks in  $\chi''$  gleich, deren Intensitätsverhältnis ändert sich jedoch. Mit steigender Konzentration nimmt die schnellere Relaxation (Peak bei niedrigeren Temperaturen) systematisch zu, während es zu einer Abnahme

der langsamen Relaxation (Peak bei höheren Temperaturen) kommt. Dies spricht dafür, dass die langsame Relaxation durch isolierte Fe-Ionen zustande kommt, wohingegen die schnelle durch Wechselwirkungen der Ionen untereinander hervorgerufen wird.

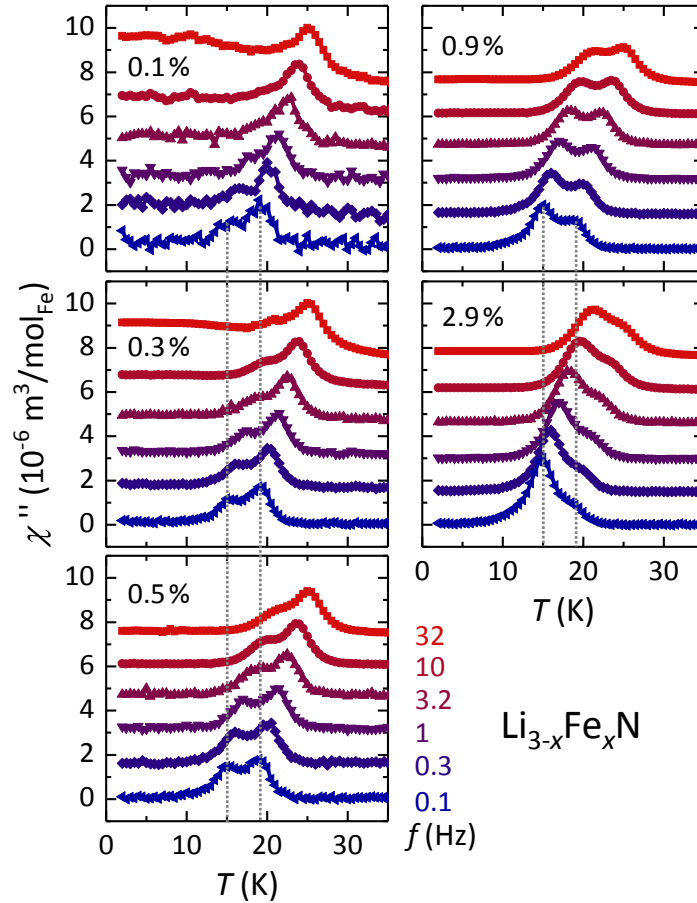


Abbildung 5.8: Imaginärteil  $\chi''$  der magnetischen AC-Suszeptibilität von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  als Funktion der Temperatur für Proben unterschiedlicher Fe-Konzentrationen  $x$ , die in den Beschriftungen der Teilgraphen zu finden sind. Zur besseren Übersichtlichkeit sind alle Kurven bis auf die jeweils untersten vertikal versetzt gezeichnet. Die grau gepunkteten Linien markieren die Positionen der beiden Peaks bei  $f = 0.1$  Hz, welche der schnellen, beziehungsweise langsamen Relaxation zugeordnet werden können.

Die aus den Peaks in  $\chi''(T, f)$  über Gleichung (4.3.1) berechneten Relaxationszeiten  $\tau_1$  (langsame Relaxation) und  $\tau_2$  (schnelle Relaxation) sind in Abbildung 5.9a dargestellt. Für alle Konzentrationen zeigen die ermittelten Werte für beide Relaxationen ein lineares Verhalten im Arrheniusgraphen, das auf thermisch aktivierte Relaxation in diesem Temperaturbereich hinweist. Aus einem Fit von Gleichung (4.3.6) an die Daten für  $\tau_1$  und  $\tau_2$  (durchgezogene Linien) lassen sich die in Abbildung 5.9b gezeigten Energiebarrieren extrahieren, welche für die langsame ( $\Delta E_1$ ), sowie die schnelle Relaxation

( $\Delta E_2$ ) verantwortlich sind. Diese lassen keine eindeutige Abhängigkeit vom Fe-Gehalt  $x$  erkennen.

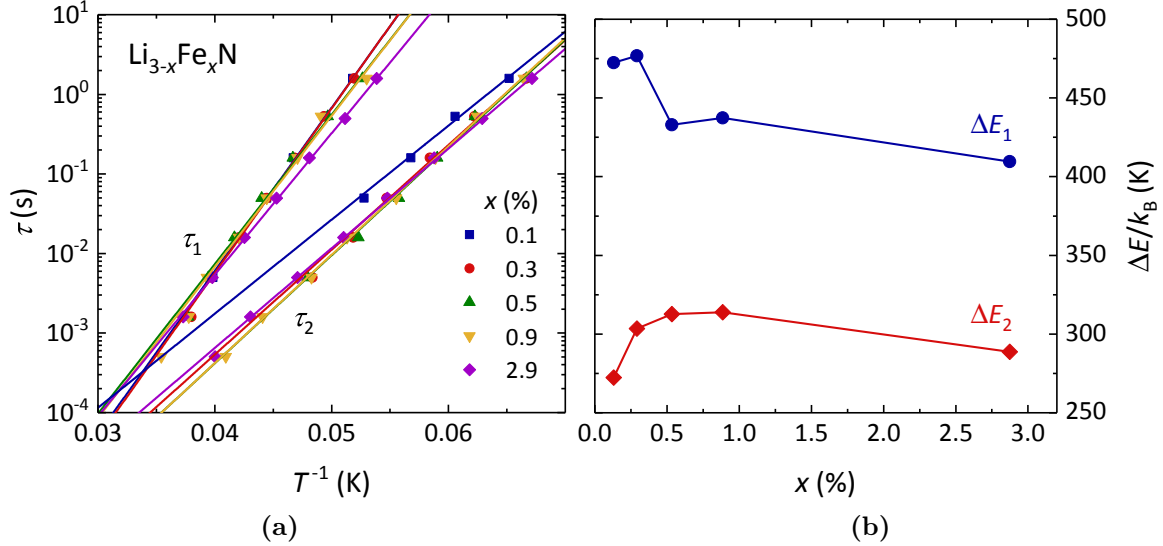


Abbildung 5.9: (a) Temperaturabhängige Relaxationszeiten  $\tau(T)$  von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit verschiedenen Konzentrationen  $x$  für die langsamere ( $\tau_1$ ) sowie die schnellere Relaxation ( $\tau_2$ ). Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen von Gleichung (4.3.6) an die Daten dar. (b) Aus der Anpassung ermittelte effektive Energiebarrieren  $\Delta E_1$  und  $\Delta E_2$  als Funktion der Fe-Konzentration für die beiden Relaxationen.

Zur Untersuchung der Relaxation bei tiefen Temperaturen wurden wieder direkte Magnetisierungsmessungen eingesetzt. Die mittels Anpassung einer gestreckten Exponentialfunktion [Gleichung (4.3.4)] an die zeitabhängige Magnetisierung gewonnenen Relaxationszeiten von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  für  $x = 0.1\%$  (blaue Symbole) und  $x \approx 2.8\%$  (rote Symbole) sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Die schnellere Relaxation, die in den AC-Experimenten beobachtet wurde, kann in den direkt gemessenen  $M(t)$ -Kurven nicht nachverfolgt werden: Für Temperaturen  $T > 12\text{ K}$  findet diese auf einer Zeitskala unter 100 s statt, die in einer direkten Messung nicht zugänglich ist. Unterhalb von 12 K wird sie hingegen langsamer als der Raman-Prozess und verliert damit an Relevanz für die kumulierte Relaxationsrate.

Die dramatische Feldabhängigkeit, die bei  $x = 0.1\%$  beobachtet wird, ist für  $x \approx 2.8\%$  nicht mehr vorhanden. In letzterem Fall gelingt die Beschreibung der temperaturabhängigen Relaxationszeiten mittels Gleichung (4.3.7) ohne Einbezug des QTM-Terms. Die Parameter der in Abbildung 5.10 gezeigten Fits sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Dabei wurden wieder die Parameter für den Orbachprozess  $\Delta E$  und  $\tau_0$  zuvor



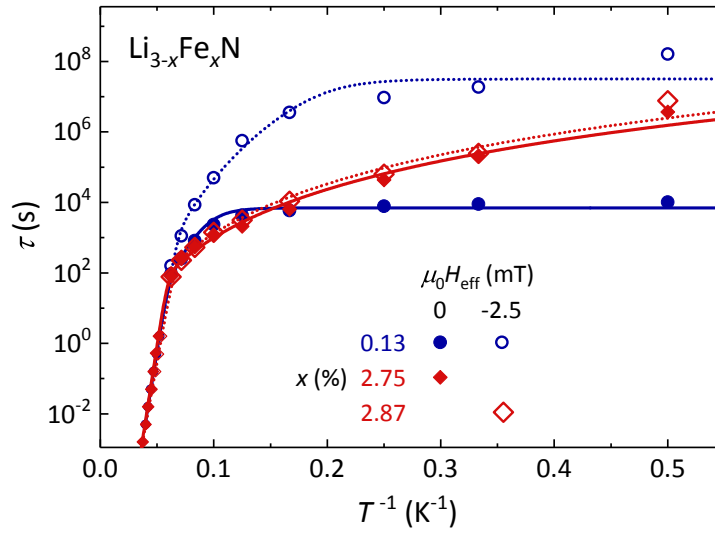


Abbildung 5.10: Temperaturabhängige Relaxationszeiten  $\tau(T)$  von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  der stark verdünnten Probe ( $x = 0.1\%$ , blaue Symbole) im Vergleich mit zwei Proben höherer Konzentration  $x \approx 2.75$  und  $2.87\%$  (rote Symbole) im effektiven Feld von  $-2.5\text{ mT}$  (offene Symbole) beziehungsweise ohne Feld (geschlossene Symbole). Durchgezogene Linien stellen Fits an die Daten ohne, gepunktete Linien an die Werte mit Feld dar.

aus den AC-Daten ( $T > 20\text{ K}$ ) bestimmt und beim anschließenden Fit der gesamten Temperaturabhängigkeit fixiert. Bei Freigabe des Parameters zur Beschreibung von QTM-Prozessen konvergiert dieser auf einen Wert von  $\tau_{\text{QTM}} = 4 \cdot 10^{23}\text{ s}$  ( $1 \cdot 10^{25}\text{ s}$ ) bei  $\mu_0 H_{\text{eff}} = 0$  ( $-2.5\text{ mT}$ ). Dies ist konsistent damit, dass Tunnelprozesse bei diesen Fe-Anteilen vernachlässigbar sind und daher Raman- und Orbachprozesse zur Beschreibung von  $\tau(T)$  ausreichen. Eine Anpassung der Kurven mit dem Raman-Exponenten  $n = 9$ , wie im Fall kleiner Fe-Konzentrationen, gelingt hier nicht mehr. Stattdessen konvergiert  $n$  auf einen Wert von  $\approx 5$ . Dies entspricht dem Fall mehrerer Dubletts, deren Energiedifferenz klein gegen  $k_{\text{B}}T$  ist [155, S. 50] und weist damit ebenso auf den zunehmenden Einfluss benachbarter Fe-Ionen hin. Anpassungen, bei denen  $n = 5$  fixiert wurde, ergeben ähnlich gute Übereinstimmung mit den Daten (nicht gezeigt).

Zur Untermauerung der geringen Feldabhängigkeit wurden wie im vorigen Kapitel ZFC-Messungen an einer Probe mit  $x = 2.75\%$  durchgeführt und analog zu Abschnitt 4.4 ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Teilabbildung (a) zeigt die Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten bei  $T = 2\text{ K}$  im Vergleich mit der stark verdünnten Probe  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$ , während in (b) der jeweilige nach  $7000\text{ s}$  erreichte Anteil an der Gleichgewichtsmagnetisierung in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld dargestellt ist. Es zeigt sich, dass im Vergleich zu  $x = 0.1\%$  ein kleines Magnetfeld

$x$ (%)	$\mu_0 H_{\text{eff}}$ (mT)	$\Delta E/k_B$ (K)	$\tau_0$ (s)	$C$ ( $\text{K}^{-n}\text{s}^{-1}$ )	$n$
2.75	0.0(1)	485(10)	$2.6(13) \cdot 10^{-11}$	$2.7(10) \cdot 10^{-8}$	4.6(2)
2.87	-2.5(1)	412(7)	$3.3(11) \cdot 10^{-10}$	$1.6(8) \cdot 10^{-8}$	4.7(3)

Tabelle 5.1: Parameter zur Beschreibung der Relaxationszeiten durch Gleichung (4.3.7) für die in Abbildung 5.10 gezeigten roten Kurvenanpassungen ( $x \approx 2.8\%$ ). Die Orbachparameter  $\Delta E$  und  $\tau_0$  wurden zuvor aus den AC-Messungen bestimmt und dann beim Fit auf die entsprechenden Werte fixiert.

kaum mehr Einfluss auf die Relaxation der Magnetisierung hat. Der Parameter  $\beta$  zur Beschreibung der Relaxationskurven mittels Gleichung (4.3.4) zeigt ebenfalls einen konstanten, feldunabhängigen Wert von  $\beta \approx 0.24$  für alle gemessenen Kurven.

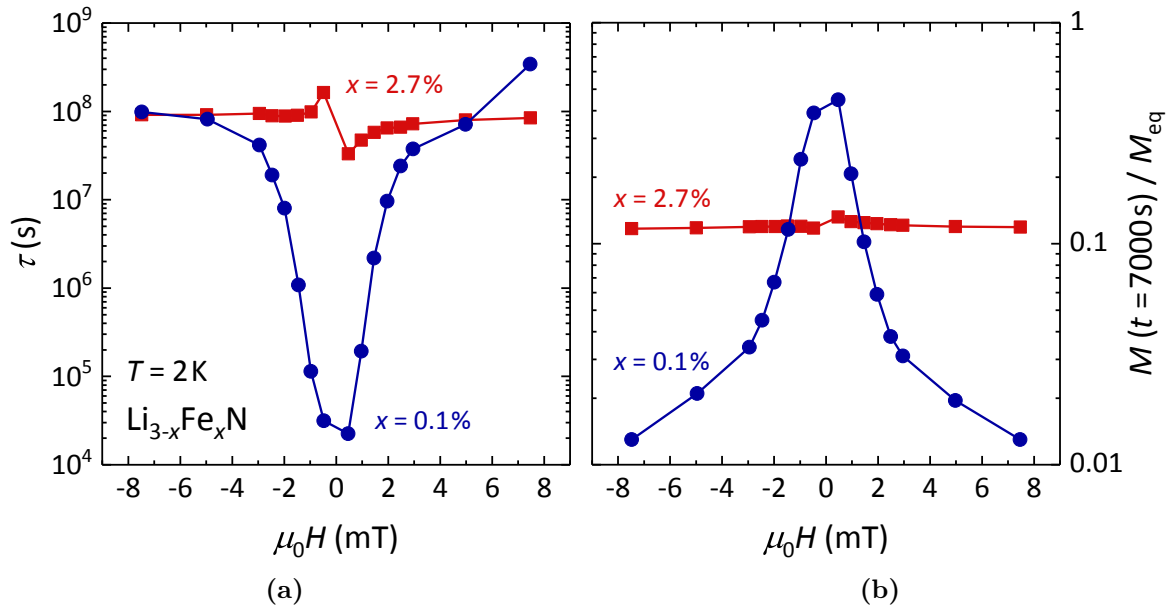


Abbildung 5.11: (a) Relaxationszeiten in Abhängigkeit kleiner angelegter Magnetfelder für  $\text{Li}_{2.973}\text{Fe}_{0.027}\text{N}$  im Vergleich zu  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$ . (b) Anteil an der Gleichgewichtsmagnetisierung, der nach  $t = 7000\text{ s}$  erreicht wird, als Funktion des Magnetfeldes.

## 5.4 Zusammenfassung

Um die Vorgänge besser zu verstehen, die bei der systematischen Abnahme der Sprünge in den Hystereseschleifen von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit zunehmender Fe-Konzentration zu sehen sind [35, 40], wurden in diesem Kapitel Proben mit  $x$  zwischen 0.1 % und 2.9 % untersucht. Dabei zeigen sich in vielen Messgrößen Indizien, die für einen zunehmenden Einfluss von Wechselwirkungen der Fe-Ionen sprechen. Diese sollen hier kurz zusammengefasst werden.

Die in Abschnitt 5.1 gezeigten Hysteresekurven werden mit zunehmendem Fe-Anteil „runder“ und das Koerzitivfeld  $H_c$  wird kleiner. Tatsächlich zeigt sich im Vergleich mit [35], dass  $H_c$  bei einer Konzentration von etwa 2 % ein Minimum aufweist. Dieses wird der geringen Kopplung an die Umgebung bei Konzentrationen unterhalb 2 % und andererseits einer mit dem Fe-Anteil zunehmenden ferromagnetischen Wechselwirkung zugeschrieben. Auch zeigt sich bereits in den  $M(H)$ -Kurven, dass das Quantentunneln der Magnetisierung bei  $H = 0$  mit zunehmender Fe-Konzentration unterdrückt wird, was sich in einer Abnahme der Sprunghöhe äußert.

Die Intensität der Sprünge in den Hystereseschleifen, die bei  $H \neq 0$  auftreten, nimmt jedoch mit steigender Fe-Konzentration bis  $x = 0.9\%$  zu. Diese Beobachtung kann mit einem einfachen Modell erklärt werden, indem die Sprünge kollektiven (2-Spin-) Tunnelvorgängen, sogenannten SSCR-Prozessen, zugeordnet werden. Bei Verwendung der in [104] berechneten Energieniveaus wäre allerdings eine zusätzliche Verschiebung der Energien nötig, um die möglichen SSCR-Übergänge in den Bereich der Felder zu verschieben, bei denen Sprünge beobachtet werden. Diese Verschiebung kann beispielsweise durch den Stevens-Operator  $\mathcal{O}_6^6$  erzeugt werden, der symmetriebedingt in der Beschreibung des Kristallfeldes auftritt. Damit lassen sich (bei geeigneter Parameterwahl des Proportionalitätsparameters  $B_6^6$ ) die Sprungpositionen zwischen 0.1 T und 7 T quantitativ beschreiben. Weichen die tatsächlichen Energieniveaus minimal von der Berechnung in [104] ab, so ist die zusätzliche Verschiebung durch den Operator  $\mathcal{O}_6^6$  zur Erklärung der Sprünge unter Umständen nicht einmal nötig.

Des Weiteren wurden Anzeichen für das Auftreten eines kleinen Anteils einer zweiten magnetischen Spezies beobachtet, die bereits in Abschnitt 4.2 erwähnt wurde (vergleiche Abbildung 4.8). Diese besteht vermutlich aus ferromagnetisch wechselwirkenden Fe-Ionen und äußert sich in einer schnellen Änderung der Magnetisierung bei  $|\mu_0 H| \approx 3 \text{ T}$ ,

die mit zunehmender Konzentration ausgeprägter erscheint. Diese Beobachtung ist konsistent mit Messungen der magnetischen ac-Suszeptibilität (Abschnitt 5.3). Hier wird eine zweite, schnellere Relaxation beobachtet, deren Intensität ebenso mit steigender Konzentration zunimmt. Die langsame Relaxation nimmt hingegen mit zunehmendem  $x$  ab. Daher ist anzunehmen, dass die langsame Relaxation isolierten Fe-Ionen zuzuschreiben ist und vorwiegend von der hohen Einzelionenanisotropie bestimmt wird. Die schnellere Relaxation wird hingegen vermutlich durch wechselwirkende Fe-Ionen verursacht. Diese Wechselwirkung und die damit einhergehende breitere Verteilung der Relaxationszeiten zeigt sich auch in Messungen der temperaturabhängigen Magnetisierung (Abschnitt 5.2).

In Abschnitt 5.3 wurde gezeigt, dass im Nullfeld ( $H_z = 0$ ) das Quantentunneln der Magnetisierung bereits bei  $x \approx 2.8\%$  eine vernachlässigbare Auswirkung auf die Relaxationszeit hat. Dies äußert sich darin, dass die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von  $\tau$  hier auch ohne den QTM-Term gelingt. Auch die bei  $x = 0.1\%$  beobachtete extreme Feldabhängigkeit der Relaxationszeit bei  $H_z \approx 0$  ist für  $x \approx 2.8\%$  fast vollständig verschwunden. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxation lässt sich hier für  $T > 20$  K durch einen Orbachprozess beschreiben. Für kleinere Temperaturen wird die Relaxationszeit bestimmt durch einen Ramanprozess. Der Ramanexponent ändert sich dabei von  $n = 9$  (entsprechend einem isolierten Kramers-Dublett) bei  $x = 0.1\%$  auf  $n = 5$  (entsprechend mehreren Dubletts) bei  $x \approx 2.8\%$ . Auch dies zeigt wiederum den zunehmenden Einfluss benachbarter Fe-Ionen.

## 6 Isotopensubstituierung in $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$

In den Hysteresekurven, die in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurden, lassen sich eine Vielzahl von definierten Sprüngen beobachten. Insbesondere die Tatsache, dass diese bei sehr kleinen angelegten Magnetfeldern auftreten, erschwert deren Interpretation. Neben der oben besprochenen Möglichkeit von kollektiven Tunnelvorgängen (Abschnitt 5.1) bietet die Wechselwirkung des elektronischen Momentes der Fe-Ionen mit dem eigenen Kernspin oder den nuklearen Spins der Nachbaratome einen Erklärungsansatz. Zudem lässt sich durch die Kombination beider Effekte eventuell erklären, weshalb in  $M(H)$  Sprünge sowohl im Bereich von  $\mu_0 H \approx 120\text{--}650\text{ mT}$  als auch zwischen 0 und 40 mT auftreten.

Sofern Wechselwirkungen der elektronischen Momente mit Kernmomenten eine Rolle spielen, wird die Isotopensubstituierung einen Einfluss auf die Relaxation haben. Außerdem kommt es zu einer Aufspaltung der elektronischen Zustände in  $2(2I + 1)$  Niveaus, die zur Folge hat, dass beim Anlegen eines externen Magnetfeldes zusätzliche Anticrossings erzeugt werden können. Diese treten bei wesentlich kleineren Feldern auf, als die Schnittpunkte der elektronischen Level ohne Berücksichtigung von nuklearen Wechselwirkungen. Die Möglichkeit von QTM-Übergängen als alleinige Folge von Hyperfeinwechselwirkungen wurde beispielsweise von Garanin, Chudnovsky und Schilling theoretisch untersucht [165]. Dass auch die Wechselwirkung mit magnetischen Kernen der Liganden [166] eine entscheidende Rolle spielen kann, konnte bereits an dem Molekularmagneten „Fe<sub>8</sub>“ gezeigt werden [130, 167, 168]. Auch in SIMs wurden QTM-Übergänge beobachtet, die aufgrund von Hyperfeinwechselwirkungen zustande kommen [23, 131, 132, 169]. Ein Problem bei der Erklärung der Feinstruktur in  $M(H)$  durch nukleare Wechselwirkungen ergibt sich allerdings aus der Tatsache, dass a priori nicht bekannt ist, welche Kerne für die Aufspaltung der Niveaus verantwortlich sind. In

Tabelle 6.1 sind die Kernmomente der stabilen Isotope aller in  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  vorkommenden Elemente zusammengefasst, deren Kernspin  $I \neq 0$  ist. Die Anzahl der möglichen Hyperfein-Niveaus hängt vom Wert des Kernspins ab. Betrachtet man Wechselwirkungen mit den Kernen mehrerer Isotope, so wird die Situation schnell unübersichtlich. Eine Wechselwirkung mit Quadrupolmomenten der Kerne erschwert die theoretische Beschreibung weiter. Ein Vergleich theoretischer Modelle mit der Anzahl beobachteter Sprünge in den Hysteresekurven ist aufgrund dessen kaum möglich, zumal diese möglicherweise von der Auflösung der Messung begrenzt wird.

Isotop	Vorkommen (%) [170]	Kernspin [171]	Kernmoment ( $\mu_N$ ) [171]
$^6\text{Li}$	7.59	1	+0.82203
$^7\text{Li}$	92.41	3/2	+3.25636
$^{14}\text{N}$	99.63	1	+0.40375
$^{15}\text{N}$	0.37	1/2	-0.2831
$^{57}\text{Fe}$	2.12	1/2	+0.09042

Tabelle 6.1: Natürliches Vorkommen, Kernspins und -momente aller in  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  vorkommenden Elemente, deren Kernspin  $I \neq 0$  ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher isotopensubstituierte Proben synthetisiert, um die beiden naheliegendsten Fälle zu überprüfen: So wurden die Fe-Ionen durch Fe-57, beziehungsweise die Stickstoff-Ionen mit N-15 ersetzt, um aus beobachteten Veränderungen der magnetischen Eigenschaften weitere Schlüsse zu ziehen. Für die Fe-57 Substitution wurden kleine Stücke eines Blechs mit 95% Anreicherungsgrad (BuyIsotope.com, Stockholm) verwendet. Die Vorreaktion, das heißt die Herstellung von  $\text{Li}_3\text{N}$  im Fall der Substitution mit N-15 übernahm Peter Höhn vom Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden. Das verwendete Stickstoffgas hat einen Anreicherungsgrad von 98 % N-15 und wurde von der Firma Westfalengas bezogen. Die übrigen Syntheseschritte wurden wie in Kapitel 3.2 beschrieben durchgeführt. Der Rest dieses Kapitels widmet sich einer Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse, wobei stets der Vergleich mit  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  ohne Isotopensubstituierung – im Folgenden auch als Standard (St) bezeichnet – gezogen wird. Die intensiver studierten Proben mit N-15-Substitution werden im Folgenden auch als  $^{15}\text{N-L}$  ( $x = 0.22\%$ ) beziehungsweise  $^{15}\text{N-H}$  ( $x = 2.48\%$ ) und der mit Fe-57 substituierte Kristall als  $^{57}\text{Fe}$  ( $x = 4.27\%$ ) bezeichnet.

## 6.1 Isotherme Magnetisierung

In Abbildung 6.1a sind Hystereseschleifen der isotopensubstituierten Proben im Vergleich zu Kristallen ohne Substituierung, mit ähnlicher Fe-Konzentration gezeigt. Die Sättigungsmagnetisierung der stark verdünnten ( $x = 0.2\%$ ) und mit N-15 angereicherten Probe zeigt einen signifikant höheren Wert, der mit  $5.57 \mu_B/\text{Fe}$  den in dieser Arbeit höchsten gemessenen Wert ( $5.09 \mu_B/\text{Fe}$  bei  $x = 0.5\%$ ) um etwa 10 % übersteigt. Wenngleich die Fehlerbereiche dieser beiden Proben überlappen (vergleiche Anhang, Tabelle B.1 und Abbildung B.1), stellt die Tatsache, dass selbst das untere Ende des Fehlerbereichs bei  $^{15}\text{N-L}$  noch deutlich oberhalb von  $5 \mu_B/\text{Fe}$  liegt, ein Indiz für den Einfluss der Substituierung der Stickstoffionen auf die magnetischen Eigenschaften von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  dar. Die übrigen Proben mit Isotopensubstitution zeigen keine derartige Abweichung in  $M_{\text{sat}}$ . Wie der in Abbildung 6.1b dargestellte Vergleich zeigt, fügt sich das Koerzitivfeld von  $^{57}\text{Fe}$  außerordentlich gut in die Konzentrationsabhängigkeit ein. Im Gegensatz dazu ist  $H_C$  bei allen Proben mit N-15-Substitution deutlich erhöht. Wie in Abbildung 6.1b gezeigt ist, lässt sich dies nicht durch die Fe-Konzentration im Kristall erklären.

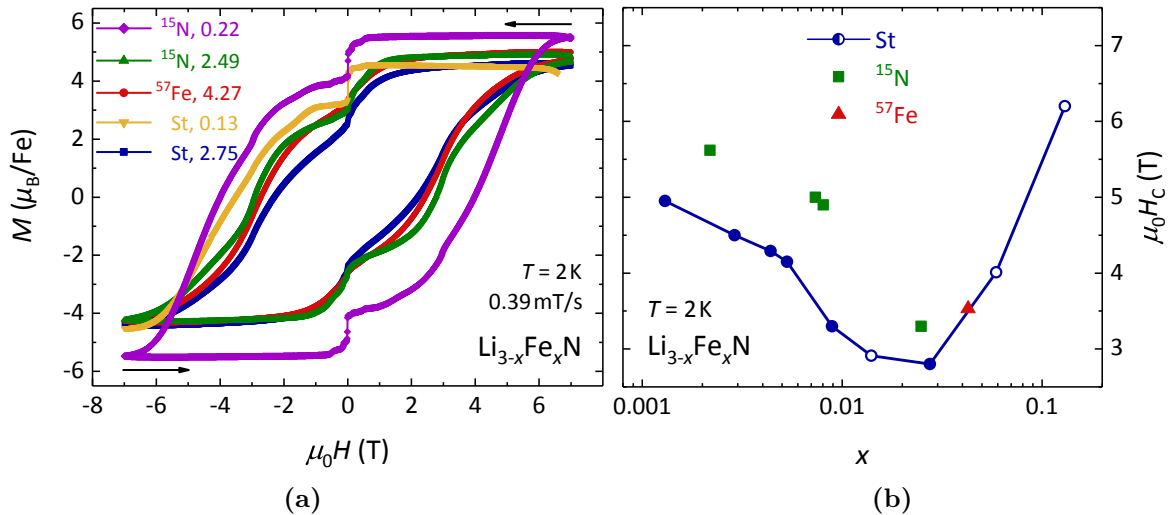


Abbildung 6.1: (a) Isotherme Magnetisierung von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  bei Anreicherung mit N-15, beziehungsweise Fe-57 im Vergleich mit  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  ohne Isotopensubstituierung (St) bei  $T = 2\text{ K}$  und  $\mu_0 dH/dt = 0.39\text{ mT/s}$ . Die Zahlen in der Legende bezeichnen die Fe-Konzentration in Prozent. (b) Koerzitivfeld  $\mu_0 H_C$  als Funktion des Eisenanteils  $x$  (vergleiche Kapitel 5.1), erweitert um die isotopensubstituierten Proben, die mit einer Sweeptrate von  $2.9\text{ mT/s}$  gemessen wurden. Die zugehörigen  $M(H)$ -Kurven sind im Anhang in den Abbildungen B.2 und B.3 dargestellt.

Auch bei Betrachtung der Ableitung  $dM/dH$  (Abbildung 6.2) zeigt  $^{57}\text{Fe}$ , verglichen mit unsubstituierten Proben, keine Auffälligkeiten: Im Fall der Standardprobe mit der höchsten Fe-Konzentration  $x = 2.7\%$  konnte bereits eine Abnahme der Intensitäten aller Peaks, verglichen mit  $x = 0.9\%$  beobachtet werden.  $^{57}\text{Fe}$ , mit  $x = 4.3\%$ , zeigt eine weitere Abnahme und führt damit diese Entwicklung fort.

Im Gegensatz zu  $^{57}\text{Fe}$  zeigen die Kristalle mit N-15-Substitution ein von Standardproben abweichendes Verhalten. Der Nullfeld-Peak ist bei  $^{15}\text{N-L}$  deutlich kleiner als deren Fe-Anteil von  $x = 0.2\%$  erwarten lässt, während die Sprünge in  $H \neq 0$  bei beiden Proben eine erhöhte Intensität zeigen. Insbesondere bei  $\mu_0 H = 0.13, 0.35, 0.49$ , sowie  $4\text{ T}$  sind die Peaks bei  $^{15}\text{N-L}$  sogar ausgeprägter, als in dem Kristall mit  $x = 0.3\%$  ohne Isotopensubstituierung, dessen Verlauf zum Vergleich in Abbildung 6.2b mit eingezeichnet ist. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Sprünge in diesen Feldern von einer Wechselwirkung mit den Kernmomenten der Stickstoffionen beeinflusst werden.

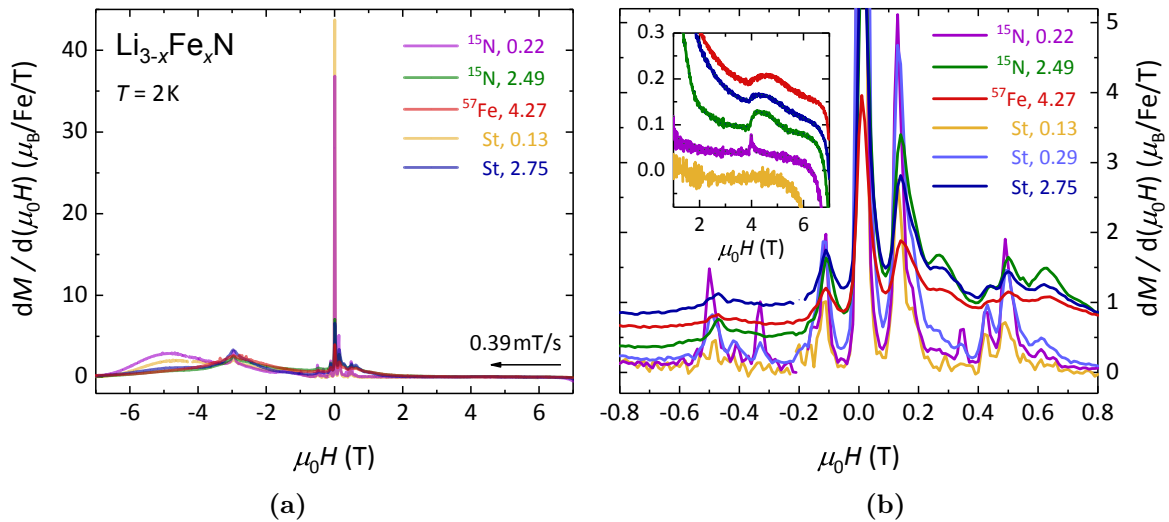


Abbildung 6.2: (a) Ableitung  $dM/dH$  der isothermen Magnetisierungskurven aus Abbildung 6.1a für  $dH/dt < 0$ . (b) Vergrößerter Ausschnitt für niedrige Felder. Für einen direkten Vergleich mit  $^{15}\text{N-L}$  (siehe Haupttext) ist hier zusätzlich die Standardprobe mit  $x = 0.29\%$  dargestellt. Das Inset zeigt den Bereich höherer Felder. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Kurven hier, bis auf die unterste, vertikal verschoben.

Die aus der Änderung der Magnetisierung beim Sprung in  $H = 0$  berechnete Tunnelaufspaltung ist in Abbildung 6.3 im Vergleich mit den unsubstituierten Proben gezeigt. Auch hier zeigt sich das erwartete Bild: Während  $^{57}\text{Fe}$  den Trend fortsetzt, der für eine zunehmende Fe-Konzentration beobachtet wird, hat  $\Delta$  im Fall der N-15-Substitution einen geringeren Wert als bei Proben mit natürlicher Zusammensetzung.



Eine entsprechende Auswertung der übrigen Sprünge wird durch die weiteren Relaxationspfade erschwert. Diese haben, neben dem Tunnelprozess, eine zusätzliche Abnahme der Magnetisierung zur Folge und führen daher unweigerlich zu einer fehlerhaften Abschätzung der Sprunghöhe. Eine Messung bei tieferen Temperaturen würde diese temperaturabhängigen Relaxationsprozesse vermutlich erheblich reduzieren, sodass eine Auswertung der Tunnelaufspaltung ermöglicht wird.

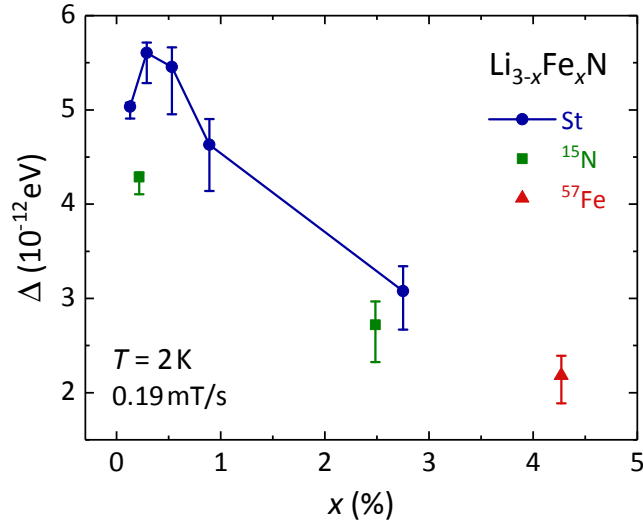


Abbildung 6.3: Berechnete Tunnelaufspaltung bei  $H = 0$  als Funktion des Fe-Anteils  $x$  im Vergleich mit den isotopensubstituierten Proben, gemessen bei  $T = 2\text{ K}$  mit einer effektiven Sweep-rate von  $0.19\text{ mT/s}$ . Die Fehler wurden aus dem minimalen beziehungsweise maximalen Magnetisierungssprung bestimmt (siehe Haupttext, Seite 107).

## 6.2 Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung

Abbildung 6.4 zeigt die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität der Isotopensubstituierten Proben im Vergleich zu Standardproben mit ähnlichen  $x$ -Werten. Wie anhand der Hystereseschleifen zu erwarten, zeigt der verdünnte Kristall mit N-15-Substituierung eine leicht höhere Suszeptibilität als vergleichbare Proben ohne Isotopensubstitution. Die übrigen Messungen zeigen keine Auffälligkeiten.

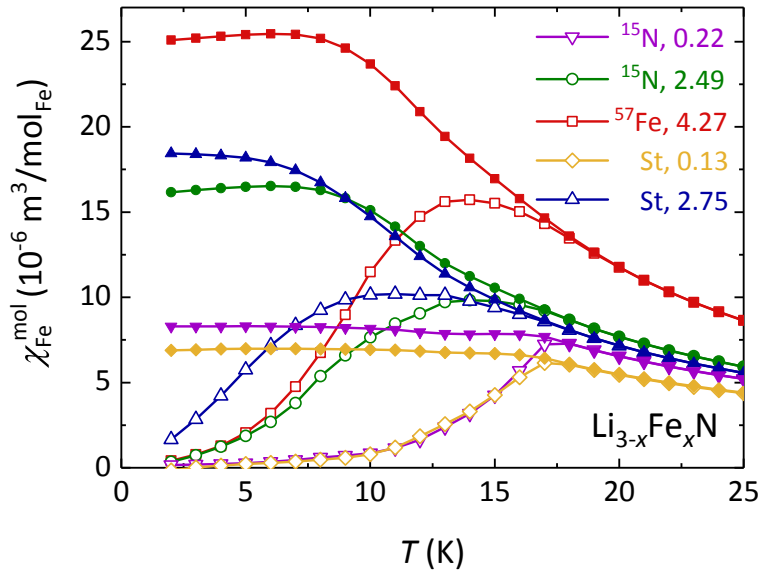


Abbildung 6.4: Magnetische Suszeptibilität von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit und ohne Isotopensubstitution als Funktion der Temperatur für  $T \leq 25 \text{ K}$ . Die gefüllten Symbole stellen FC-Messungen, die ungefüllten ZFC-Messungen dar, wobei  $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ . In der Legende sind die jeweils ersetzten Ionen, sowie  $x$  in Prozent angegeben.

## 6.3 Temperatur- und Feldabhängigkeit der Relaxationszeiten

Sowohl bei Substitution mit Fe-57 als auch mit N-15 verhält sich die gemessene AC-Suszeptibilität, wie sie bei Standard-Proben beobachtet wurde (siehe Abbildung 6.5). Weitere auffällige Veränderungen zeigen sich hier nicht.

Entsprechend zeigt auch die Relaxationszeit im Orbach-Regime und damit die effektive Energiebarriere  $\Delta E$  keine signifikante Änderung mit der Isotopensubstitution. Bei  $^{57}\text{Fe}$  deutet sich jedoch bereits eine Zunahme der effektiven Energiebarriere  $\Delta E_1$  an. Bei sehr hoher Fe-Konzentration ( $x = 28\%$ ) wurde nur eine einzige effektive Energiebarriere beobachtet, die einen Wert von mehr als 1100 K [40] zeigt. Ein solcher Trend lässt sich bei  $^{57}\text{Fe}$  mit  $x = 4.3\%$  bereits erahnen. Die tatsächliche Entwicklung der magnetischen Eigenschaften für Fe-Konzentrationen zwischen  $x \approx 4\%$  und  $\approx 30\%$  wird jedoch in weiteren Untersuchungen zu klären sein. Eine markante Auswirkung der Isotopensubstituierung zeigt sich bei einer direkten Messung der Magnetisierungsabnahme in  $\mu_0 H_{\text{eff}} = 0$ : In Abbildung 6.6 sind die aus der AC-Messung, sowie der direkten Zeitabhängigkeit (im FC-Verfahren) ermittelten Relaxationszeiten im Vergleich zu

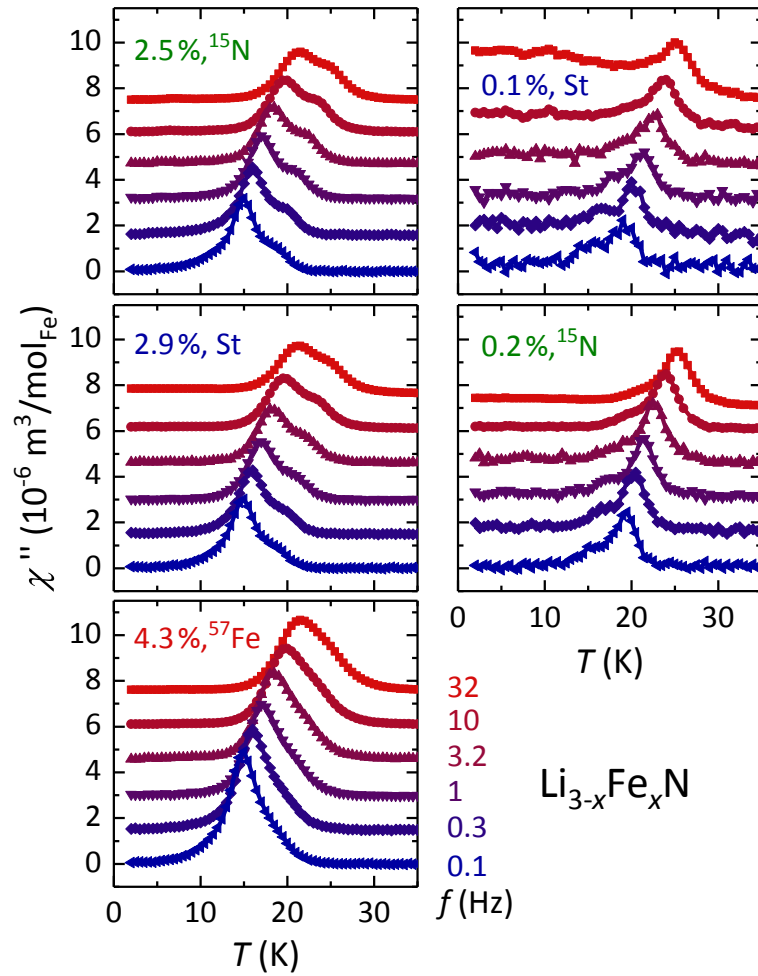


Abbildung 6.5: Imaginärteil  $\chi''$  der magnetischen AC-Suszeptibilität bei Substitution der Fe-Ionen durch Fe-57 beziehungsweise der N-Ionen durch N-15. Die Kurven sind, bis auf die jeweils untersten, zur besseren Übersichtlichkeit vertikal verschoben.

Standard-Proben gezeigt. Abbildung 6.6a zeigt Kristalle mit höherem Fe-Anteil. Während  $^{57}\text{Fe}$  einen beinahe deckungsgleichen Verlauf mit  $\text{Li}_{2.975}\text{Fe}_{0.025}\text{N}$  zeigt, nimmt die Relaxationszeit von  $^{15}\text{N-H}$  für Temperaturen unterhalb von  $T \approx 15\text{ K}$  leicht höhere Werte an. Bei  $T = 2\text{ K}$  liegt diese um etwa eine Größenordnung höher als in der Standard-Probe. Analog zu den Proben ohne Isotopensubstituierung mit  $x \approx 2.8\%$  (siehe Abschnitt 5.3) konnte die Relaxationszeit über den gesamten Temperaturbereich mit einer Kombination aus Orbach- und Raman-Prozess, ohne einen Beitrag durch Tunnelprozesse gefittet werden (durchgezogene Linien). Die entsprechenden Fitparameter für alle in Abbildung 6.6 gezeigten Kurven sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

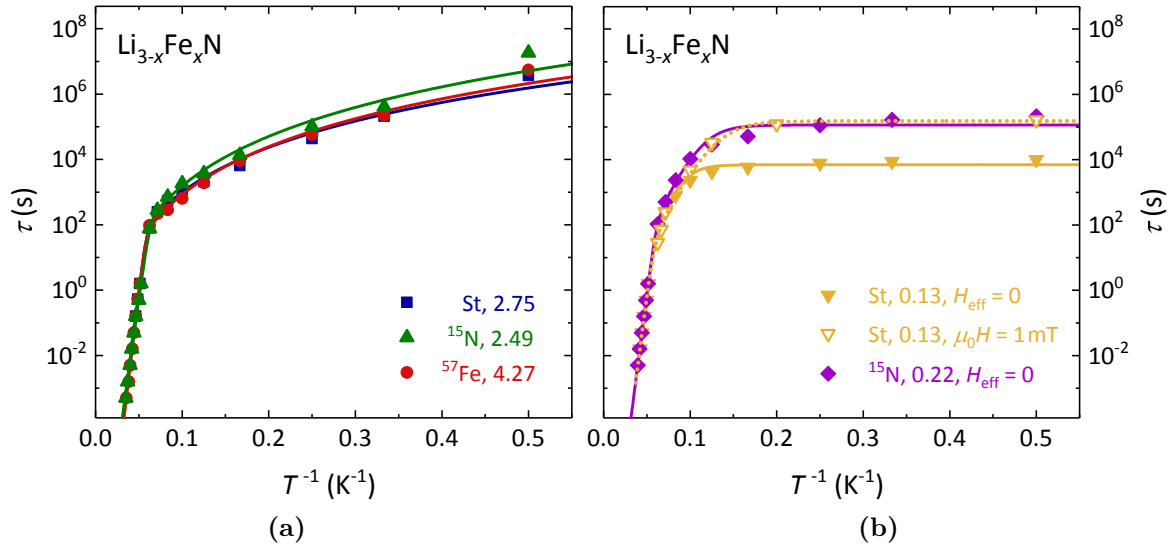


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten  $\tau(T)$  von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  für Proben mit Isotopenanreicherung im Vergleich zu Kristallen mit natürlicher Isotopenzusammensetzung. Die durchgezogenen Linien stellen Fits von Gleichung (4.3.7) an die Daten dar. (a) Proben mit  $x > 1\%$ . (b) Proben mit  $x < 1\%$ . Zum Vergleich sind die Relaxationszeiten von  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$   $\mu_0 H = 1 \text{ mT}$  eingezeichnet (ungefüllte Dreiecke, gepunktete Fitkurve).

Abbildung 6.6b zeigt die temperaturabhängige Relaxationszeit von  $^{15}\text{N-L}$  (lilafarbene Rauten) im Vergleich zu  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  (gelbe Dreiecke). Eine Anpassung an die Daten ist, analog zur Standard-Probe mit  $x = 0.1\%$ , nur unter Berücksichtigung des QTM-Terms möglich. Auch bei  $^{15}\text{N-L}$  zeigt die Relaxationszeit im Tunnelregime, verglichen mit der Probe ohne Substitution der Stickstoffionen, einen um etwa eine Größenordnung höheren Wert. Dass dies an der etwas erhöhten Konzentration an Eisenatomen im Kristall liegt, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht ausgeschlossen werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen an einer Standard-Probe mit  $x = 0.2\%$  erforderlich. Die Tatsache, dass auch die Probe mit höherem Fe-Anteil eine Erhöhung der Relaxationszeit zeigt und überdies die Koerzivität (Abbildung 6.1b), sowie die berechnete Tunnelaufspaltung im Nullfeld (Abbildung 6.4) von den Kurven abweichen, die für Proben ohne Isotopensubstituierung ermittelt wurden, lässt jedoch vermuten, dass die veränderte Relaxationszeit nicht alleine durch den abweichenden Fe-Gehalt verursacht wird. Der Verlauf der Relaxationszeit zeigt außerdem eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit der niedrig dotierten Standard-Probe, sobald diese einem Feld von  $\mu_0 H = 1 \text{ mT}$  ausgesetzt war (ungefüllte Dreiecke, gepunktete Fitkurve). Dies lässt darauf schließen, dass

Isotop, $x$ (%)	$ \mu_0 H_{\text{eff}} $ (mT)	$\Delta E/k_B$ (K)	$\tau_0$ ( $10^{-11}$ s)	$C$ ( $\text{K}^{-n}\text{s}^{-1}$ )	$n$	$\tau_{\text{QTM}}$ (s)
St, 2.75	0.0	485(10)	2.6(13)	$2.7(10) \cdot 10^{-8}$	4.6(2)	- - -
$^{15}\text{N}$ , 2.48	0.0	435(11)	1.9(10)	$5.9(30) \cdot 10^{-9}$	5.0(3)	- - -
$^{57}\text{Fe}$ , 4.27	0.0	517(10)	53(26)	$1.6(7) \cdot 10^{-8}$	4.9(2)	- - -
St, 0.13	0.0	472(9)	3.8(15)	$16(3) \cdot 10^{-14}$	9	$7.0(9) \cdot 10^3$
St, 0.13	1.0	472(9)	3.8(15)	$27(4) \cdot 10^{-14}$	9	$1.5(5) \cdot 10^5$
$^{15}\text{N}$ , 0.22	0.0	478(7)	3.4(11)	$9.3(14) \cdot 10^{-14}$	9	$1.2(2) \cdot 10^5$

Tabelle 6.2: Parameter zur Beschreibung der Relaxationszeiten durch Gleichung (4.3.7) für die in Abbildung 6.6 gezeigten Kurvenanpassungen. Die Orbachparameter  $\Delta E$  und  $\tau_0$  wurden zuvor aus den AC-Messungen bestimmt und dann beim Fit der Gesamtkurve festgehalten. Die Proben mit  $x > 1\%$  wurden ohne QTM-Term angepasst; für  $x < 1\%$  wurde  $n = 9$  fixiert.

die erhöhten Relaxationszeiten durch eine Veränderung der internen magnetischen Felder bei der Substitution von Stickstoffionen verursacht werden.

Auch in der Feldabhängigkeit der Relaxation, welche im ZFC-Verfahren ermittelt wurde, können die Abweichungen der Kristalle, die mit N-15 angereichert wurden, beobachtet werden (siehe Abbildung 6.7). In Teilabbildung (a) sind die Relaxationszeiten als Funktion der angelegten Magnetfelder gezeigt. Diese lassen ähnliche Beobachtungen wie die oben beschriebenen temperaturabhängigen Daten zu: Die Relaxationszeiten von  $^{57}\text{Fe}$  und Standard- $\text{Li}_{2.973}\text{Fe}_{0.027}\text{N}$  zeigen beinahe identische Werte, die unabhängig vom angelegten Feld sind. Die Relaxationszeiten beider mit N-15 substituierten Kristalle sind hingegen im Vergleich zu den Standard-Proben erhöht. Bei  $^{15}\text{N-H}$  zeigt sich keine signifikante Feldabhängigkeit, während für  $^{15}\text{N-L}$  die Form der  $\tau(H)$ -Kurve, bis auf die Verschiebung um etwa eine Größenordnung, ähnlich zur Standard-Probe aus  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  ist. Bei  $\mu_0 H = \pm 7.5$  mT zeigen beide N-15-Proben eine annähernd gleiche Relaxationszeit, was darauf hindeutet, dass die Tunnelprozesse durch das angelegte Magnetfeld beinahe vollständig unterdrückt sind. Die in Teilabbildung (b) gezeigte Feldabhängigkeit des Anteils an der Gleichgewichtsmagnetisierung, welcher für die jeweiligen Proben nach einer Zeit von 7000 s erreicht wird, liefert ein äquivalentes Bild. Während die Feldabhängigkeit der Proben mit höherem Fe-Anteil vernachlässigbar ist, zeigt  $^{15}\text{N-L}$  eine ähnliche Form wie Standard- $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit  $x = 0.1\%$ .

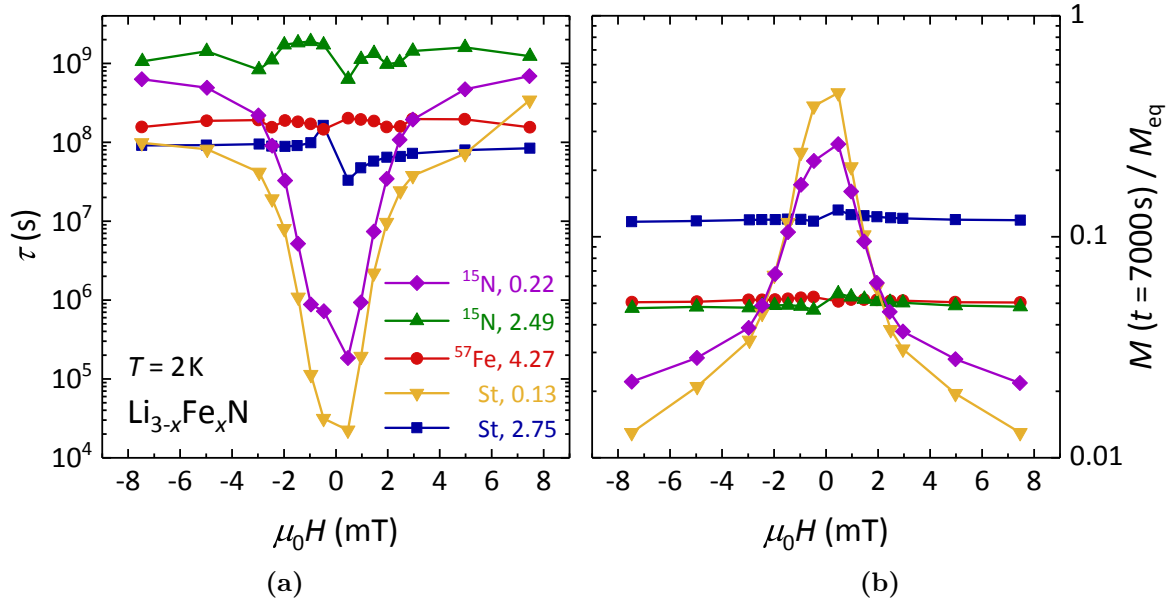


Abbildung 6.7: (a) Abhängigkeit der Relaxationszeit vom angelegten Magnetfeld für Proben mit Isotopenanreicherung im Vergleich zu Standardproben mit ähnlicher Fe-Konzentration. Die substituierten Elemente und der jeweilige Fe-Anteil in Prozent sind in der Legende gegeben. (b) Teil der Gleichgewichtsmagnetisierung, der nach einer Zeit von  $t = 7000\text{ s}$  erreicht wird, als Funktion des Magnetfeldes.

## 6.4 Zusammenfassung

Um die Ursachen für die Vielzahl an sprunghaften Änderungen der Magnetisierung, die beim Durchfahren der Hystereseschleifen auftreten, einzugrenzen, wurden in diesem Kapitel isotopensubstituierte Proben untersucht. Auf diese Weise kann durch Veränderung des Kernspins der Eisen- beziehungsweise Stickstoff-Ionen der Einfluss einer möglichen Hyperfeinwechselwirkung mit diesen Ionen auf den Magnetismus von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  geklärt werden. Diese könnte durch die Aufspaltung des Grundzustandsdoublets zum Quantentunneln der Magnetisierung in kleinen Feldern führen.

Ein grundlegendes Problem, welches vor allem in diesen Experimenten die Interpretation der Ergebnisse erschwert, ist die Tatsache, dass sich die exakte Fe-Konzentration der Proben stets nur im Nachhinein durch chemische Analyse bestimmen lässt. Die Proben werden dabei jedoch zerstört. Neben der Tatsache, dass die tatsächliche Fe-Konzentration meist von der nominellen abweicht, kommt erschwerend hinzu, dass der Fe-Anteil selbst innerhalb einer Probencharge oftmals variiert (vergleiche Abschnitt 3.4.3). Die gezielte Messung an einer Probe mit definiertem Fe-Anteil hängt daher in erheblichem Maße von Glück, Geduld und der verfügbaren Zeit des Experimentators ab. Im Fall einer Substituierung der Eisenionen mit Fe-57 weicht die Konzentration in mehreren Proben besonders stark von der nominellen ( $x = 1.5\%$ ) ab und liegt stattdessen bei etwa 4–6%. Daher stand hier keine Vergleichsprobe ohne Isotopensubstituierung mit ähnlichem Fe-Gehalt zur Verfügung. Die Entwicklung der untersuchten Messgrößen, welche sich mit zunehmender Fe-Konzentration zeigt (siehe Kapitel 5), legt jedoch nahe, dass eine Substitution der Eisenionen mit Fe-57 keinen wesentlichen Effekt hat. Stattdessen führen die Veränderungen, welche sich für die untersuchte Probe in den unterschiedlichen Messgrößen zeigen, diejenigen fort, welche in den unsubstituierten Proben mit dem höchsten Fe-Anteil  $x \approx 3\%$  beobachtet wurden.

Die magnetischen Eigenschaften der Kristalle, in welchen die Stickstoffionen durch N-15 ersetzt wurden, unterscheiden sich hingegen deutlich von Proben ohne Isotopensubstituierung. So zeigt sich etwa bei einer Messung der isothermen Magnetisierung (Abschnitt 6.1) ein deutlich erhöhtes Koerzitivfeld bei allen N-15-substituierten Proben. Ebenso ist das Quantentunneln der Magnetisierung in  $H = 0$  bei der N-15-Probe mit  $x = 0.2\%$  deutlich schwächer ausgeprägt, während die Sprünge in den Hystereseschleifen, die bei Feldwerten  $H \neq 0$  auftreten in beiden untersuchten Kristallen höher sind.

Der deutlichste Unterschied kann jedoch in der Messung der direkten Zeitabhängigkeit der Magnetisierung bei  $H = 0$  beobachtet werden (Abschnitt 6.3). Hier zeigt sich die deutlich höhere Relaxationszeit der N-15-substituierten Proben, die bei  $T = 2\text{ K}$  etwa eine Größenordnung höher als in unsubstituierten Kristallen mit vergleichbarem Fe-Gehalt liegt. Wie im Fall der Standardproben gelingt die Beschreibung der gesamten Zeitabhängigkeit der Relaxationszeit für die Probe mit  $x = 2.5\%$  durch einen Orbach- und einen Ramanprozess. Bei  $x = 0.2\%$  hingegen verlangt der nahezu temperaturunabhängige Wert von  $\tau$  für  $T < 6\text{ K}$  die Einbeziehung des QTM-Terms. Interessanterweise zeigt diese Probe einen beinahe identischen Verlauf mit der unsubstituierten Vergleichsprobe ( $x = 0.1\%$ ), in einem Magnetfeld von  $\mu_0 H = 1\text{ mT}$ , was die Vermutung nahelegt, dass die Veränderung interner Felder ausschlaggebend für die veränderten Relaxationszeiten bei Substitution der Stickstoffionen ist.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Einfluss einer Wechselwirkung des elektronischen Momentes der Fe-Ionen mit den Atomkernen der Stickstoffliganden nachweisbar ist. Inwieweit die Sprünge in den Hystereseschleifen, welche in Feldern  $H < 100\text{ mT}$  auftreten, durch die Substitution der N-Ionen beeinflusst werden, wird in weiteren Untersuchungen zu klären sein. Ein nächster Schritt wäre die Substitution der Li-Ionen mit Li-6. Ein Vergleich der Kernmomente von Li-7 und Li-6 (siehe Tabelle 6.1) zeigt, dass für den Fall einer nicht vernachlässigbaren Wechselwirkung mit den Li-Momenten, diese Substitution erhebliche Änderungen der magnetischen Eigenschaften verursachen sollte. Entsprechende Experimente sind bereits in Kooperation mit Peter Höhn am MPI in Dresden geplant.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ein vollständiges Verständnis der magnetischen Eigenschaften von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  auf theoretischer Ebene scheint derzeit noch in weiter Zukunft zu liegen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten allerdings erfolgreich durch umfassende experimentelle Beobachtungen und Auswertungen eine ganze Reihe von Puzzlestücken gesammelt werden, die zum Verständnis dieses Systems beitragen.

So lassen sich etwa die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Magnetisierung mit dem theoretisch vorhergesagten effektiven Gesamtspin von  $J = 7/2$  erklären. Dieser folgt aus dem unüblichen Oxidationszustand  $\text{Fe}^{1+}$ , der konsistent mit den Hyperfeinfeld-Parametern einer aktuellen  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Studie ist, in welcher Kristallen untersucht wurden, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und charakterisiert wurden [172].

Die extreme Abhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau$  von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  für  $x < 1\%$  vom angelegten longitudinalen Magnetfeld  $H_z$  (Zunahme von  $\tau$ ), sowie vom transversalen Magnetfeld  $H_x$  (Abnahme von  $\tau$ ) zeigt eindeutig, dass zumindest bei  $H_z = 0$  und tiefen Temperaturen das Quantentunneln der Magnetisierung den entscheidenden Relaxationsprozess darstellt. Dabei konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals die Abhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau(T, H)$  von Temperatur und angelegtem Magnetfeld quantifiziert werden (publiziert in: M. Fix *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **120** 147202 (2018) [39]). Die Temperaturabhängigkeit lässt sich für  $x \ll 1$  durch eine Kombination aus Orbach-, Raman- und QTM-Prozessen beschreiben. Der Ramanexponent nimmt dabei einen Wert von  $n = 9$  an, was bedeutet, dass der Spin für diese kleinen Fe-Konzentrationen durch ein vollkommen isoliertes Dublett beschrieben werden kann. Durch das Anlegen eines kleinen Magnetfeldes in der Größenordnung weniger Millitesla wird der Tunnelprozess unterdrückt.

Bei Proben mit höherem Fe-Anteil lässt sich das Verhalten der Relaxationszeit hingegen auch ohne den QTM-Term beschreiben. Der Ramanexponent konvergiert in diesem Fall auf  $n \approx 5$ , was darauf hindeutet, dass hier Wechselwirkungen zwischen den Eisenionen

zum Tragen kommen und nicht nur ein isoliertes Grundzustands-Dublett involviert ist. Vermutlich ist es auch gerade diese Fe-Fe-Wechselwirkung, die das Tunneln bei höheren Fe-Konzentrationen unterbindet. Die Temperaturunabhängigkeit der Relaxation (in  $H_z = 0$ ), welche für stark verdünntes  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  unterhalb von  $T \approx 10\text{ K}$  auftritt, verschwindet dementsprechend bei höherem Fe-Gehalt.

Unter der Annahme eines halbzahligen Spins ( $J = 7/2$ ) müssen außerdem interne, transversale Magnetfelder in  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  vorliegen, da nur diese eine Mischung des Grundzustandsdubletts  $|m_J\rangle = |\pm 7/2\rangle$  verursachen und damit das beobachtete Tunneln im longitudinalen Nullfeld ermöglichen können. Dabei ist insbesondere aufgrund der temperaturunabhängigen Relaxationszeit bei tiefen Temperaturen von einem (überwiegenden) Tunneln der Magnetisierung aus dem Grundzustand auszugehen.

Die Beobachtung der zusätzlichen Sprünge in den isothermen Magnetisierungskurven bei kleinen Feldern sind ein starkes Indiz für das Vorliegen von Wechselwirkungen auf einer Energieskala, die um mehrere Größenordnungen kleiner ist als jede elektronische Aufspaltung ( $\Delta E \geq 18\text{ meV}$ ), die bislang in theoretischen Arbeiten berechnet wurde [90, 93, 94, 104]. Als mögliche Erklärung kommen Hyperfeinwechselwirkungen mit dem Fe-Kern oder mit Liganden der Fe-Ionen in Frage. Daher wurden Versuche durchgeführt, in welchen Fe-, beziehungsweise N-Ionen durch Isotope mit anderem Kernspin ersetzt wurden. Die in Kapitel 6 diskutierten Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Wechselwirkung mit den Fe-Kernen keine messbare Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  hat. Die Kerne der Stickstoffionen scheinen hingegen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss zu haben. Die Substitution mit N-15 führt zu erhöhten Koerzitivfeldern. Des Weiteren konnte eine Zunahme der Relaxationszeit bei tiefen Temperaturen um etwa eine Größenordnung beobachtet werden, welche für  $x = 0.2\%$  dem Anlegen eines Magnetfeldes von  $\mu_0 H = 1\text{ mT}$  entspricht.

Einen weiteren Erklärungsansatz für die sprunghaften Magnetisierungsänderungen in  $H_z \neq 0$  bieten kollektive Tunnelvorgänge. Hier wurde ein solcher Ansatz präsentiert (Kapitel 5), welcher die quantitative Beschreibung der beobachteten Sprünge in den Magnetisierungskurven zwischen  $\mu_0 H_z = 0.1\text{ T}$  und  $7\text{ T}$  zulässt. Auch deren zunehmende Intensität mit der Fe-Konzentration ist konsistent mit dieser Erklärung. Zur Bestätigung dieser Theorie bietet sich eine extensive Studie der Sprünge an, in der beispielsweise deren Abhängigkeit vom transversalen Magnetfeld, sowie der Temperatur betrachtet wird.

---

In weiteren Experimenten könnten Fe-Konzentrationen zwischen  $x = 3\%$  und  $28\%$  untersucht werden. Zwischen diesen beiden Extremfällen sind drastische Änderungen in mehreren Messgrößen zu erwarten, wie beispielsweise eine Zunahme der effektiven Energiebarriere für einen Spinflip.

Ein entscheidender Schritt, der zum Verständnis dieser Verbindung maßgeblich beitragen würde, ist die Bestimmung der Kristallfeld-Parameter und  $g$ -Faktoren aus Experimenten. Hieraus kann ein effektiver Hamiltonoperator zur Beschreibung des Systems gefunden und entsprechend die Übergangsmatrixelemente berechnet werden. Potentiell stehen dazu mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Elektronenspinresonanz-Experimente etwa wurden bereits in mehreren Gruppen durchgeführt, jedoch konnte in diesen bislang kein Signal gefunden werden. Eine weitere Option sind Messungen der inelastischen Neutronenstreuung. Erste vielversprechende Versuche hierzu wurden von Maiko Kofu am J-PARC in Japan durchgeführt [173]. Die Konstruktion eines effektiven Spin-Hamiltonoperators ist in naher Zukunft zu erwarten [173]. Eine dritte Alternative wäre die Durchführung hochauflösender optischer Spektroskopie, welche eine Aufklärung der Hyperfeinstruktur in verschiedenen Einzelionenmagneten ermöglichen würde (vergleiche [23, 174–176]). Ebenso wäre eine theoretische Bestimmung der Kristallfeld-Parameter und  $g$ -Faktoren aus Ab-initio-Rechnungen hilfreich.

Während  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  mit  $x = 0.28$  einen potentiellen Kandidaten zur Ersetzung der seltenen  $f$ -Elemente in Permanentmagneten darstellt, scheint für  $x \ll 1\%$  zumindest prinzipiell ein Einsatz in der Informationsspeicherung möglich. Insbesondere die extrem scharfe Tunnelresonanz im Nullfeld ermöglicht die Erzeugung eines stabilen ( $\mu_0 H = 3 \text{ mT}$ ) aber schaltbaren ( $H = 0$ ) Zustandes, der als Quanten-Bit bei Temperaturen eingesetzt werden könnte, die sich mit flüssigem Helium erreichen lassen. Entscheidend hierfür sind weitere Untersuchungen, in denen geklärt wird, ob sich auch entsprechend lange Kohärenzzeiten ergeben, welche für den Einsatz in Quantencomputern entscheidend sind [20, 175]. In jedem Fall liefert Eisen-dotiertes Lithiumnitrid die spannende Möglichkeit, resonantes Quantentunneln der Magnetisierung in einem vergleichsweise einfachen System zu untersuchen. Die Verfügbarkeit großer Einkristalle, der hohe orbitale Beitrag zum magnetischen Moment, sowie die Möglichkeit, die Fe-Konzentration zu verändern und damit beispielsweise den Tunnelprozess zu unterdrücken, machen dieses System zu einem perfekten Modellsystem, welches gleichzeitig die Entdeckung neuer Physik möglich macht.



# A Diagonalisierung des Hamiltonoperators (5.1.1)

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte bei der Diagonalisierung des in Kapitel 5.1 eingeführten Hamiltonoperators (5.1.1) ausgeführt.

Ausgegangen wird dabei von der Matrixdarstellung des Hamiltonoperators zur Beschreibung des Kristallfeldes  $\mathcal{H}_{\text{ZFS}}$  in der Basis der  $J_z$  Eigenzustände ( $|+7/2\rangle$ ,  $|+5/2\rangle$ ,  $|+3/2\rangle$ ,  $|+1/2\rangle$ ,  $|-1/2\rangle$ ,  $|-3/2\rangle$ ,  $|-5/2\rangle$ ,  $|-7/2\rangle$ ):

$$\mathcal{H}_{\text{ZFS}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a \end{pmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

Dieser wird um den Kristallfeldterm  $B_6^6 \mathcal{O}_6^6 = B_6^6 \cdot \frac{1}{2}(\mathbf{J}_+^6 + \mathbf{J}_-^6)$  erweitert, mit [140, S. 844]

$$\mathbf{J}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{16} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{7} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

und

$$\mathbf{J}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{7} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{16} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{15} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{12} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{7} & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ZFS}} + B_6^6 \mathcal{O}_6^6$  nimmt dann folgende Form an:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & e & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a \end{pmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

mit  $e = 360 \cdot \sqrt{7} \cdot B_6^6$ .

$\mathcal{H}$  lässt sich analytisch diagonalisieren. Die erhaltenen Eigenwerte und zugehörigen Eigenvektoren sind in Tabelle A.1 zusammengefasst, wobei für die Eigenwerte  $\lambda_{\pm}$  und die Normierungskonstanten  $\alpha$  und  $\beta$  gilt:

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} &= \frac{1}{2} \left( (a+b) \pm \sqrt{(a-b)^2 + 4e^2} \right), \\ \alpha &= \left( \sqrt{1 + \left( \frac{a - \lambda_+}{e} \right)^2} \right)^{-1}, \\ \beta &= \left( \sqrt{1 + \left( \frac{a - \lambda_-}{e} \right)^2} \right)^{-1}. \end{aligned}$$

---

Eigenvektor	Eigenwert
$ +1/2\rangle$	$d$
$ -1/2\rangle$	$d$
$ +3/2\rangle$	$c$
$ -3/2\rangle$	$c$
$\alpha \left(  -7/2\rangle + \frac{a-\lambda_+}{e} \cdot  +5/2\rangle \right)$	$\lambda_+$
$\alpha \left(  +7/2\rangle + \frac{a-\lambda_+}{e} \cdot  -5/2\rangle \right)$	$\lambda_+$
$\beta \left(  +7/2\rangle + \frac{a-\lambda_-}{e} \cdot  -5/2\rangle \right)$	$\lambda_-$
$\beta \left(  -7/2\rangle + \frac{a-\lambda_-}{e} \cdot  +5/2\rangle \right)$	$\lambda_-$

Tabelle A.1: Eigenwerte und Eigenvektoren des Hamiltonoperators (A.4) nach der Diagonalisierung.

Es zeigt sich, dass die Entartung der Zustände (vier Dubletts) durch die Einführung des Operators  $\mathcal{O}_6^6$  erhalten bleibt, jedoch werden die Zustände  $|m_J\rangle = |+7/2\rangle$  mit  $|-5/2\rangle$  und  $|-7/2\rangle$  mit  $|+5/2\rangle$  gemischt und die Eigenwerte der neuen Zustände verschoben.





## B Weitere Daten

### Verwendete Proben

Isotop	$x(\%)$	$m(\text{mg})$	$M_{\text{sat}}(\mu_{\text{B}}/\text{Fe})$
St	0.130(10)	8.3(1)	4.59(34)
St	0.291(18)	19.43(5)	4.71(30)
St	0.533(32)	6.9(1)	5.09(38)
St	0.886(53)	14.46(5)	5.07(32)
St	2.75(17)	11.5(1)	4.63(32)
St	2.87(18)	15.5(1)	5.03(34)
$^{15}\text{N}$	0.218(13)	9.78(5)	5.57(37)
$^{15}\text{N}$	2.49(15)	4.96(5)	4.90(35)
$^{57}\text{Fe}$	4.27(20)	12.2(1)	5.01(35)

Tabelle B.1: Parameter der in den Kapiteln 5 und 6 verwendeten Proben. Die Fehler der Sättigungsmagnetisierung  $M_{\text{sat}}$  (gemessen bei  $T = 2\text{ K}$ ) wurden aus der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Fe-Konzentration  $x$  und der Masse  $m$  berechnet.

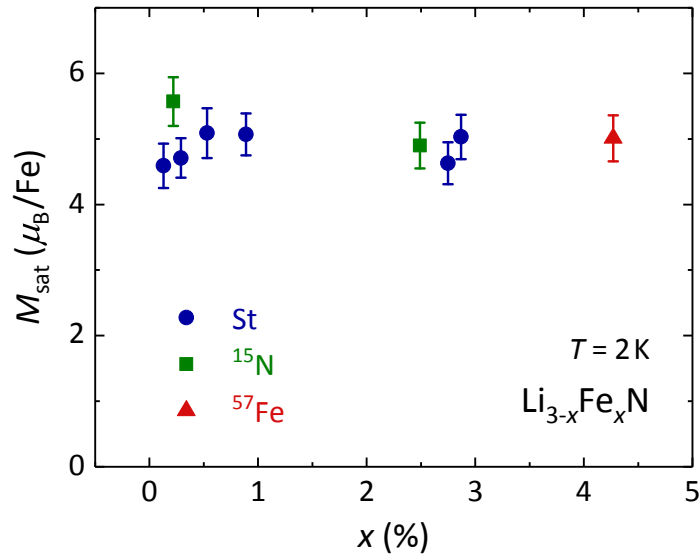


Abbildung B.1: Sättigungsmomente der in den Kapiteln 5 und 6 verwendeten Proben (siehe Tabelle B.1). Die Fehler wurden aus der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Fe-Konzentration  $x$  und der Masse  $m$  berechnet.

### Isotherme Magnetisierung

Die in den Abbildungen 5.1b und 6.1b gezeigten Koerzitivfelder wurden aus den  $M(H)$ -Kurven ermittelt, die in den Abbildungen B.2 und B.3 dargestellt sind.

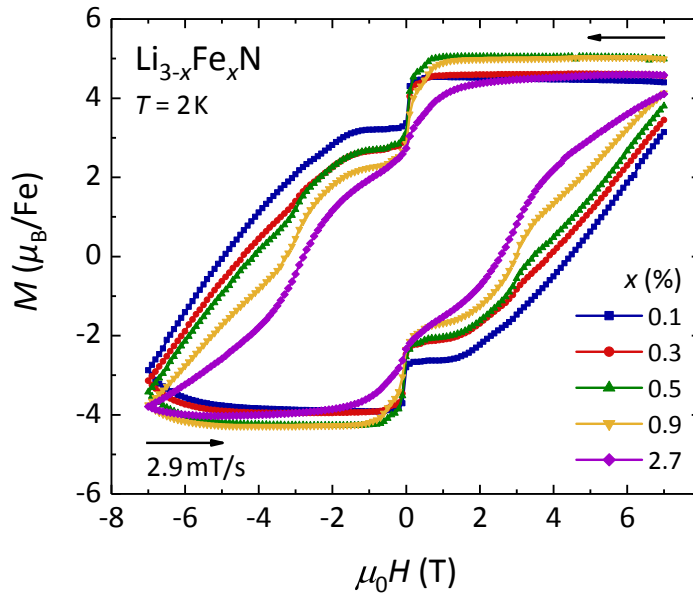


Abbildung B.2: Isotherme Magnetisierung von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  bei  $T = 2\text{ K}$  und  $\mu_0 dH/dt = 2.9\text{ mT/s}$  für verschiedene Fe-Konzentrationen  $x$ .

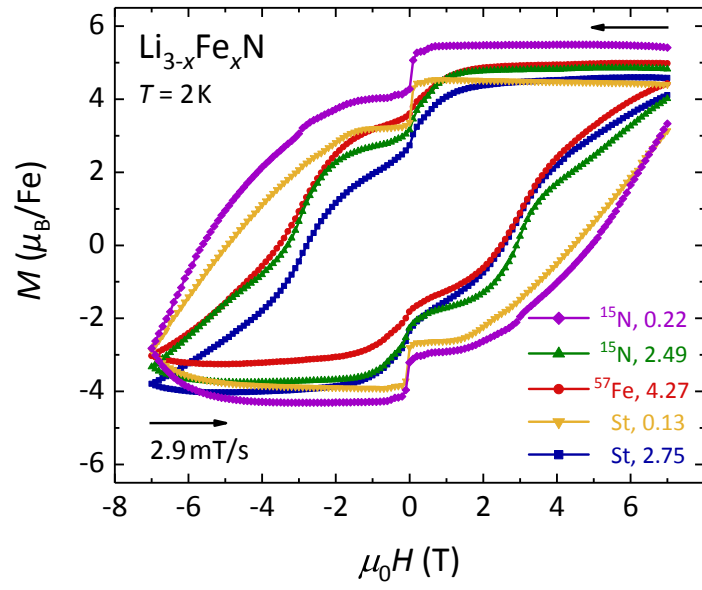


Abbildung B.3: Isotherme Magnetisierung von  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  bei Anreicherung mit N-15, beziehungsweise Fe-57 im Vergleich mit  $\text{Li}_{3-x}\text{Fe}_x\text{N}$  ohne Isotopensubstituierung (St) bei  $T = 2 \text{ K}$  und  $\mu_0 dH/dt = 2.9 \text{ mT/s}$ .



## C Transversalfeldmodifikation des Magnetometers

Im Folgenden wird eine kurze Zusammenfassung der Schritte gegeben, die bei der Messung und Analyse der Daten notwendig sind, die mit Hilfe der Modifikation des SQUID-Magnetometers (Abschnitt 2.5) aufgenommen wurden.

Es hat sich gezeigt, dass das Rohsignal der Probe, welches bei ausgeschalteter Stromquelle durch eine Dipolfunktion beschrieben werden kann, aus bislang ungeklärter Ursache asymmetrisch wird, sobald durch die Spule ein Strom  $I \neq 0$  fließt. Daher wurden für jeden Wert von  $I$  je zwei Messungen durchgeführt, zwischen welchen die Stromrichtung umgekehrt wurde. Die Rohsignale beider Messungen wurden anschließend gemittelt (Abbildung C.1). Bei der Messung des Probenhalters (Signal ohne eingebaute Probe) wurde analog vorgegangen. Anschließend wurde das Signal des leeren Probenhalters von dem der Probe subtrahiert (vergleiche Abschnitt 2.5). Die auf diese Weise erhaltenen Daten können wieder gut mit einer Dipolfunktion beschrieben werden. Abschließend wurde die Dipolfunktion des SQUID-Magnetometers an das Rohsignal angepasst um die Magnetisierung der Probe zu erhalten (vergleiche Abschnitt 2.5).

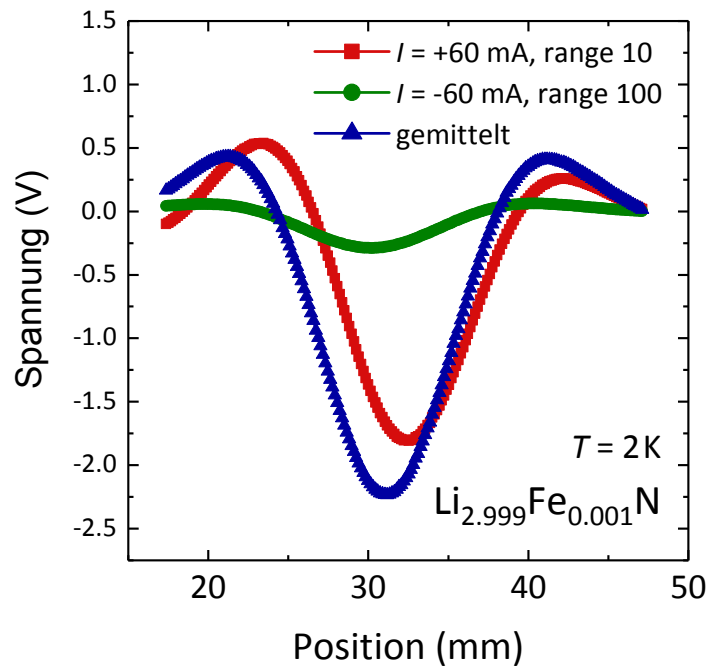


Abbildung C.1: Rohsignale einer Probe aus  $\text{Li}_{2.999}\text{Fe}_{0.001}\text{N}$  bei  $T = 2\text{ K}$ . Die dargestellten Kurven entsprechen Messungen mit einer Stromstärke von  $|I| = 60\text{ mA}$  durch die Transversalfeldspule, wobei die Polarität zwischen beiden Messungen (rote Quadrate, grüne Kreise) gewechselt wurde. Da die Signale bei den beiden Stromrichtungen teilweise unterschiedlich groß sind, und das Magnetometer verschiedene Messbereiche (range) verwendet, muss der jeweilige Verstärkungsfaktor bei der Berechnung des Mittelwertes (blaue Dreiecke) berücksichtigt werden.

In Abbildung C.2 sind die auf diese Weise erhaltenen isothermen Magnetisierungskurven für verschiedene Stromstärken  $I$  (entsprechend transversalen Magnetfeldern  $H_x$ ) gezeigt. Die Magnetisierungskurven, die bei verschiedenen Werten des Stroms aufgenommen wurden, zeigen eine unsystematische Verschiebung. Insbesondere die Kurve mit  $I = 30\text{ mA}$  weicht stark von den anderen ab. Die Ursache für diese Verschiebung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Messungen an einer Palladium-Probe zeigen ebenfalls eine kleine Verschiebung der  $M(H)$ -Kurven bei Stromstärken  $I \neq 0$ . Dies deutet auf eine unbeabsichtigte longitudinale Komponente des durch die Spule erzeugten Magnetfeldes hin. Warum diese Verschiebung bei  $I = 30\text{ mA}$  besonders stark auftritt, kann durch diese Vergleichsmessungen jedoch nicht erklärt werden.

Zudem fällt auf, dass die Magnetisierung bei der Kurve mit  $I = 120\text{ mA}$  im abnehmenden Feld ( $dH/dt < 0$ ) bei  $\mu_0 H \approx 1\text{ T}$  und  $\mu_0 H \approx -0.5\text{ T}$  relativ stark zunimmt. Ob dies einen intrinsischen Effekt oder ein Artefakt der Messung darstellt, bleibt in weiteren Arbeiten zu klären. Die Tatsache, dass die Änderungen der Magnetisierung

bei symmetrischen Feldwerten auftreten, deutet darauf hin, dass diese in der Tat eine intrinsische Ursache haben könnten.

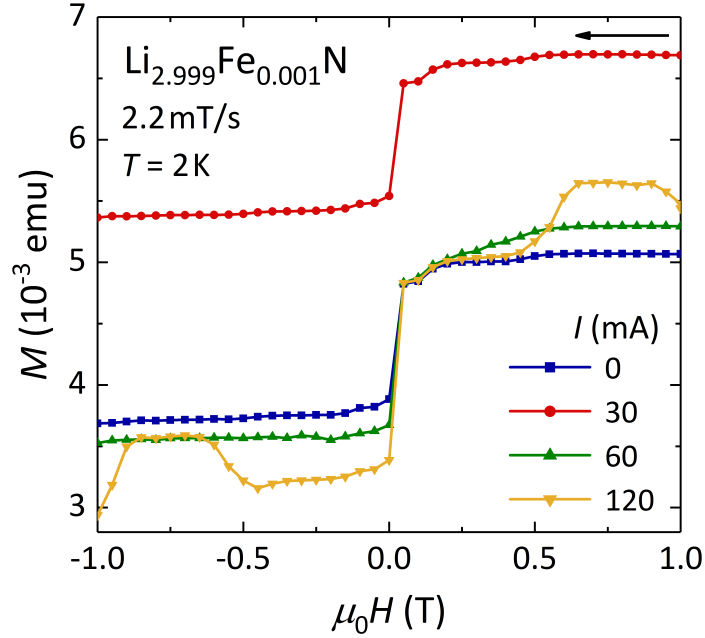


Abbildung C.2: Isotherme Magnetisierungskurven von Li<sub>2.999</sub>Fe<sub>0.001</sub>N bei  $T = 2 \text{ K}$  für  $dH/dt < 0$ , die mit Hilfe der in Abschnitt 2.5 vorgestellten Transversalfeldmodifikation des SQUID-Magnetometers gemessen wurden. Anhand der Spulengeometrie wurde ein Wert von  $\mu_0 H_x \approx 1 \text{ mT}$  für einen Strom von  $I = 60 \text{ mA}$  abgeschätzt. Vor Beginn der Messung wurde die Probe in  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  auf eine Temperatur von  $T = 2 \text{ K}$  abgekühlt und das Magnetfeld anschließend mit einer Rate von  $\mu_0 dH/dt = 9.3 \text{ mT/s}$  auf  $\mu_0 H = 1 \text{ T}$  gesetzt.





# Literaturverzeichnis

- [1] W. Wernsdorfer, »A long-lasting phase«, *Nat. Mater.* **6**, 174–176 (2007).
- [2] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, »Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground  $S = 10$  state in  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (15), 5873–5874 (1991).
- [3] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, »High-spin molecules:  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ «, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (5), 1804–1816 (1993).
- [4] T. Lis, »Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate«, *Acta Crystallogr. B* **36** (9), 2042–2046 (1980).
- [5] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, »Magnetic bistability in a metal-ion cluster«, *Nature* **365** (6442), 141–143 (1993).
- [6] S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H. L. Tsai, G. Christou, D. N. Hendrickson, »Distorted  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}_3^{\text{III}}$  cubane complexes as single-molecule magnets«, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (33), 7746–7754 (1996).
- [7] M. A. Novák, R. Sessoli, »AC susceptibility relaxation studies on a manganese organic cluster compound:  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ «, L. Gunther, B. Barbara (Hg.), »Quantum Tunneling of Magnetization – QTM '94«, 171–188, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande (1995).
- [8] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, »Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules«, *Phys. Rev. Lett.* **76** (20), 3830–3833 (1996).

- [9] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, »Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets«, *Nature* **383** (6596), 145–147 (1996).
- [10] V. Ulyanov, O. Zaslavskii, »New methods in the theory of quantum spin systems«, *Phys. Rep.* **216** (4), 179–251 (1992).
- [11] M. Uehara, B. Barbara, B. Dieny, P. C. E. Stamp, »Staircase behaviour in the magnetization reversal of a chemically disordered magnet at low temperature«, *Phys. Lett. A* **114** (1), 23–26 (1986).
- [12] M. N. Leuenberger, D. Loss, »Quantum computing in molecular magnets«, *Nature* **410**, 789–793 (2001).
- [13] M. Mannini, F. Pineider, P. Saintavrit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M. A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, »Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface«, *Nat. Mater.* **8**, 194–197 (2009).
- [14] F. Branzoli, P. Carretta, M. Filibian, G. Zoppellaro, M. J. Graf, J. R. Galan-Mascaros, O. Fuhr, S. Brink, M. Ruben, »Spin dynamics in the negatively charged terbium(III) bis-phthalocyaninato complex«, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (12), 4387–4396 (2009).
- [15] A. R. Rocha, V. M. García-suárez, S. W. Bailey, C. J. Lambert, J. Ferrer, S. Sanvito, »Towards molecular spintronics«, *Nat. Mater.* **4** (4), 335–339 (2005).
- [16] L. Bogani, W. Wernsdorfer, »Molecular spintronics using single-molecule magnets«, *Nat. Mater.* **7** (3), 179–186 (2008).
- [17] M. Affronte, A. Ghirri, S. Carretta, G. Amoretti, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, »Engineering molecular rings for magnetocaloric effect«, *Appl. Phys. Lett.* **84** (18), 3468–3470 (2004).
- [18] A. Adhikary, J. A. Sheikh, S. Biswas, S. Konar, »Synthesis, crystal structure and study of magnetocaloric effect and single molecular magnetic behaviour in discrete lanthanide complexes«, *Dalton Trans.* **43**, 9334–9343 (2014).

- 
- [19] J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. del Barco, J. M. Hernandez, T. P. Spiller, »Magnetic qubits as hardware for quantum computers«, *Nanotechnology* **12** (2), 181 (2001).
- [20] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, »Will spin-relaxation times in molecular magnets permit quantum information processing?«, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057201 (2007).
- [21] M. Affronte, »Molecular nanomagnets for information technologies«, *J. Mater. Chem.* **19**, 1731–1737 (2009).
- [22] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, »Exchange-biased quantum tunnelling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets«, *Nature* **416** (6879), 406–409 (2002).
- [23] R. Giraud, W. Wernsdorfer, A. M. Tkachuk, D. Mailly, B. Barbara, »Nuclear spin driven quantum relaxation in  $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ «, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 057203 (2001).
- [24] J. Krzystek, J. Telser, »Measuring giant anisotropy in paramagnetic transition metal complexes with relevance to single-ion magnetism«, *Dalton Trans.* **45**, 16751–16763 (2016).
- [25] C. R. Ganiwet, B. Ballesteros, G. de la Torre, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, T. Torres, »Influence of peripheral substitution on the magnetic behavior of Single-Ion Magnets based on homo- and heteroleptic  $\text{Tb}^{\text{III}}$  Bis(phthalocyaninate)«, *Chem. Eur. J.* **19** (4), 1457–1465 (2013).
- [26] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, »Strong exchange and magnetic blocking in  $\text{N}_2^{3-}$ -radical-bridged lanthanide complexes«, *Nat. Chem.* **3** (7), 538–542 (2011).
- [27] S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel, »An air-stable Dy(III) single-ion magnet with high anisotropy barrier and blocking temperature«, *Chem. Sci.* **7**, 5181–5191 (2016).
- [28] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, »A  $\text{N}_2^{3-}$  radical-bridged terbium complex exhibiting magnetic hysteresis at 14 K«, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (36), 14236–14239 (2011).

- [29] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, »Strong exchange and magnetic blocking in  $\text{N}_2^{3-}$ -radical-bridged lanthanide complexes«, *Nat. Chem.* **3**, 538–542 (2011).
- [30] S. T. Liddle, J. van Slageren, »Improving f-element single molecule magnets«, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 6655–6669 (2015).
- [31] F. S. Guo, B. M. Day, Y. C. Chen, M. L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, »A dysprosium metallocene Single-Molecule Magnet functioning at the axial limit«, *Angew. Chem.* **129** (38), 11603–11607 (2017).
- [32] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, »Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium«, *Nature* **548**, 439–442 (2017).
- [33] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, »Magnetic blocking in a linear iron(I) complex«, *Nat. Chem.* **5** (7), 577–581 (2013).
- [34] J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C. Y. Lin, B. D. Rekker, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long, »Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron(II) complexes«, *Chem. Sci.* **4**, 125–138 (2013).
- [35] A. Jesche, R. W. McCallum, S. Thimmaiah, J. L. Jacobs, V. Taufour, A. Kreyssig, R. S. Houk, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, »Giant magnetic anisotropy and tunnelling of the magnetization in  $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}$ «, *Nat. Commun.* **5**:3333 (2014).
- [36] A. Jesche, L. Ke, J. L. Jacobs, B. Harmon, R. S. Houk, P. C. Canfield, »Alternating magnetic anisotropy of  $\text{Li}_2(\text{Li}_{1-x}\text{T}_x)\text{N}$  with  $T = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$ «, *Phys. Rev. B* **91**, 180403 (2015).
- [37] P. C. Bunting, M. Atanasov, E. Damgaard-Møller, M. Perfetti, I. Crassee, M. Orlita, J. Overgaard, J. van Slageren, F. Neese, J. R. Long, »A linear cobalt(II) complex with maximal orbital angular momentum from a non-Aufbau ground state«, *Science* (2018).

- [38] J. Klatyk, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Niewa, P. Novák, R. Kniep, M. Waldeck, V. Ksenofontov, P. Gütlich, »Large orbital moments and internal magnetic fields in lithium nitridoferrate(I)«, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207202 (2002).
- [39] M. Fix, J. H. Atkinson, P. C. Canfield, E. del Barco, A. Jesche, »Extreme field sensitivity of magnetic tunneling in Fe-doped  $\text{Li}_3\text{N}$ «, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 147202 (2018).
- [40] M. Fix, A. Jesche, S. G. Jantz, S. A. Bräuninger, H. H. Klauss, R. S. Manna, I. M. Pietsch, H. A. Höppe, P. C. Canfield, »Ferromagnetism versus slow paramagnetic relaxation in Fe-doped  $\text{Li}_3\text{N}$ «, *Phys. Rev. B* **97**, 064419 (2018).
- [41] S. Blundell, »*Magnetism in condensed matter*«, Oxford University Press (2014).
- [42] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, »*Molecular nanomagnets*«, Oxford University Press (2006).
- [43] C. Benelli, D. Gatteschi, »*Introduction to molecular magnetism*«, Wiley-VCH (2015).
- [44] J. H. Van Vleck, »Quantum mechanics: The key to understanding magnetism«, *Science* **201** (4351), 113–120 (1978).
- [45] K. W. H. Stevens, »Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions«, *Proc. Phys. Soc. A* **65** (3), 209 (1952).
- [46] A. Abragam, B. Bleaney, »*Electron paramagnetic resonance of transition ions*«, Dover Publications, Inc. (1986).
- [47] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, »High-frequency EPR spectra of a molecular nanomagnet: Understanding quantum tunneling of the magnetization«, *Phys. Rev. B* **56**, 8192–8198 (1997).
- [48] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, »Quantum tunneling of the magnetization in an iron cluster nanomagnet«, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4645–4648 (1997).

- [49] I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H. U. Güdel, A. V. Irodova, A. Caneschi, »Low-energy magnetic excitations of the  $\text{Mn}_{12}$ -acetate spin cluster observed by neutron scattering«, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 628–631 (1999).
- [50] P. Fazekas, »*Lecture notes on electron correlation and magnetism*«, Bd. 5 von *Series in modern condensed matter physics*, World Scientific, Singapore (1999).
- [51] F. S. Ham, »Dynamical Jahn-Teller effect in paramagnetic resonance spectra: Orbital reduction factors and partial quenching of spin-orbit interaction«, *Phys. Rev.* **138**, A1727–A1740 (1965).
- [52] H. A. Jahn, E. Teller, »Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy«, *Proc. R. Soc. A* **161** (905), 220–235 (1937).
- [53] W. M. Reiff, A. M. LaPointe, E. H. Witten, »Virtual free ion magnetism and the absence of Jahn-Teller distortion in a linear two-coordinate complex of high-spin iron(II)«, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (33), 10206–10207 (2004).
- [54] W. M. Reiff, C. E. Schulz, M. H. Whangbo, J. I. Seo, Y. S. Lee, G. R. Potratz, C. W. Spicer, G. S. Girolami, »Consequences of a linear two-coordinate geometry for the orbital magnetism and Jahn-Teller distortion behavior of the high spin iron(II) complex  $\text{Fe}[\text{N}(t\text{-Bu})_2]_2$ «, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2), 404–405 (2009).
- [55] P. P. Power, »Stable two-coordinate, open-shell (d1–d9) transition metal complexes«, *Chem. Rev.* **112** (6), 3482–3507 (2012).
- [56] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, J. R. Long, M. Atanasov, F. Neese, F. Grandjean, G. J. Long, »Mössbauer spectroscopy as a probe of magnetization dynamics in the linear iron(I) and iron(II) complexes  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^{1-/0}$ «, *Inorg. Chem.* **52** (22), 13123–13131 (2013).
- [57] X. N. Yao, J. Z. Du, Y. Q. Zhang, X. B. Leng, M. W. Yang, S. D. Jiang, Z. X. Wang, Z. W. Ouyang, L. Deng, B. W. Wang, S. Gao, »Two-coordinate Co(II) imido complexes as outstanding Single-Molecule Magnets«, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (1), 373–380 (2017).
- [58] P. Höhn, T. J. Ballé, M. Fix, Y. Prots, A. Jesche, »Single crystal growth and anisotropic magnetic properties of  $\text{Li}_2\text{Sr}[\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}]_2$ «, *Inorganics* **4** (4) (2016).

- [59] T. J. Ballé, Z. Zangeneh, L. Hozoi, A. Jesche, P. Höhn, »Ferromagnetic ordering of linearly coordinated Co ions in  $\text{LiSr}_2[\text{CoN}_2]$ «, *Phys. Rev. B* **99**, 094422 (2019).
- [60] A. Zvyagin, private Mitteilung (2018).
- [61] D. Gatteschi, R. Sessoli, »Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials«, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (3), 268–297 (2003).
- [62] D. Loss, D. P. DiVincenzo, G. Grinstein, »Suppression of tunneling by interference in half-integer-spin particles«, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3232–3235 (1992).
- [63] J. von Delft, C. L. Henley, »Destructive quantum interference in spin tunneling problems«, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3236–3239 (1992).
- [64] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, »Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters«, *Science* **284** (5411), 133–135 (1999).
- [65] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, D. Mailly, »Landau-Zener method to study quantum phase interference of  $\text{Fe}_8$  molecular nanomagnets (invited)«, *J. Appl. Phys.* **87** (9), 5481–5486 (2000).
- [66] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, C. Boskovic, G. Christou, D. N. Hendrickson, »Spin-parity dependent tunneling of magnetization in Single-Molecule Magnets«, *Phys. Rev. B* **65**, 180403 (2002).
- [67] S. Owerre, M. Paranjape, »Macroscopic quantum tunneling and quantum-classical phase transitions of the escape rate in large spin systems«, *Phys. Rep.* **546**, 1–60 (2015).
- [68] J. J. Henderson, C. Koo, P. L. Feng, E. del Barco, S. Hill, I. S. Tupitsyn, P. C. E. Stamp, D. N. Hendrickson, »Manifestation of spin selection rules on the quantum tunneling of magnetization in a Single-Molecule Magnet«, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 017202 (2009).
- [69] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, R. Ziolo, »Resonant magnetization tunneling in  $\text{Mn}_{12}$  acetate: The absence of inhomogeneous hyperfine broadening«, *Phys. Rev. B* **58**, R14729–R14732 (1998).

- [70] K. M. Mertes, Y. Suzuki, M. P. Sarachik, Y. Paltiel, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. Rumberger, D. N. Hendrickson, G. Christou, »Distribution of tunnel splittings in  $\text{Mn}_{12}$  acetate«, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 227205 (2001).
- [71] C. Paulsen, J. G. Park, »Evidence for quantum tunneling of the magnetisation in  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ «, L. Gunther, B. Barbara (Hg.), »Quantum Tunneling of Magnetization – QTM '94«, 189–207, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Niederlande (1995).
- [72] J. Tejada, R. F. Ziolo, X. X. Zhang, »Quantum tunneling of magnetization in nanostructured materials«, *Chem. Mater.* **8** (8), 1784–1792 (1996).
- [73] L. Landau, »A theory of energy transfer on collisions«, *Phys. Z. Sowjetunion* **2**, 46 (1932).
- [74] C. Zener, »Non-adiabatic crossing of energy levels«, *Proc. R. Soc. A* **137** (833), 696–702 (1932).
- [75] E. C. G. Stueckelberg, »Theorie der unelastischen Stösse zwischen Atomen«, *Helv. Phys. Acta* **5**, 369 (1932).
- [76] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, A. Vinslava, G. Christou, »Landau-Zener tunneling in the presence of weak intermolecular interactions in a crystal of  $\text{Mn}_4$  Single-Molecule Magnets«, *Phys. Rev. B* **72**, 214429 (2005).
- [77] E. del Barco, A. D. Kent, S. Hill, J. M. North, N. S. Dalal, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, N. Chakov, G. Christou, »Magnetic quantum tunneling in the Single-Molecule Magnet  $\text{Mn}_{12}$ -Acetate«, *J. Low Temp. Phys.* **140** (1), 119–174 (2005).
- [78] E. M. Chudnovsky, D. A. Garanin, »Spin tunneling via dislocations in  $\text{Mn}_{12}$  acetate crystals«, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187203 (2001).
- [79] W. H. Zurek, »Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical«, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 715–775 (2003).
- [80] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, »Quantum relaxation of magnetisation in magnetic particles«, *J. Low Temp. Phys.* **104** (3), 143–209 (1996).
- [81] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, »Low-temperature quantum relaxation in a system of magnetic nanomolecules«, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5794–5797 (1998).



- [82] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, »Quantum relaxation of ensembles of nanomagnets«, *J. Low Temp. Phys.* **113** (5), 1147–1152 (1998).
- [83] J. Villain, »Square root relaxation: two possible mechanisms«, *Eur. Phys. J. B* **48** (2), 173–177 (2005).
- [84] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, D. Gatteschi, »Nuclear-spin-driven resonant tunnelling of magnetisation in  $\text{Mn}_{12}$  acetate«, *Europhys. Lett.* **47** (2), 254 (1999).
- [85] W. Sachsze, R. Juza, »Metallamide und Metallnitride, 21. Mitteilung. Über Mischkristalle der Zusammensetzung  $(\text{Li}, \text{Co})_3\text{N}$ ,  $(\text{Li}, \text{Ni})_3\text{N}$  und  $(\text{Li}, \text{Cu})_3\text{N}$ «, *Z. Anorg. Chem.* **259** (5-6), 278–290 (1949).
- [86] J. Klatyk, R. Kniep, »Crystal structure of dilithium (nitridolithiate/ferrate(I)),  $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ ,  $x = 0.63$ «, *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* **214** (4), 447–448 (1999).
- [87] E. Zintl, G. Brauer, »Konstitution des Lithiumnitrids«, *Z. Elektrochem. angew. p.* **41** (2), 102–107 (1935).
- [88] A. Rabenau, H. Schulz, »Re-evaluation of the lithium nitride structure«, *J. Less-Common Met.* **50** (1), 155–159 (1976).
- [89] A. Huq, J. W. Richardson, E. R. Maxey, D. Chandra, W. M. Chien, »Structural studies of  $\text{Li}_3\text{N}$  using neutron powder diffraction«, *J. Alloys Compd.* **436** (1), 256–260 (2007).
- [90] P. Novák, F. R. Wagner, »Electronic structure of lithium nitridoferrate: Effects of correlation and spin-orbit coupling«, *Phys. Rev. B* **66**, 184434 (2002).
- [91] R. Niewa, Z. L. Huang, W. Schnelle, Z. Hu, R. Kniep, »Preparation, crystallographic, spectroscopic and magnetic characterization of low-valency nitridometalates  $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)\text{N}]$  with  $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ «, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (10), 1778–1786 (2003).
- [92] R. Niewa, Z. Hu, R. Kniep, »Mn and Fe  $K$ -edge XAS spectra of manganese and iron nitrido compounds«, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003** (8), 1632–1634 (2003).
- [93] V. P. Antropov, V. N. Antonov, »Colossal anisotropy of the magnetic properties of doped lithium nitrodometalates«, *Phys. Rev. B* **90**, 094406 (2014).

- [94] L. Ke, M. van Schilfgaarde, »Band-filling effect on magnetic anisotropy using a Green's function method«, *Phys. Rev. B* **92**, 014423 (2015).
- [95] H. Schulz, K. H. Thiemann, »Defect structure of the ionic conductor lithium nitride ( $\text{Li}_3\text{N}$ )«, *Acta Crystallogr. Sec. A* **35** (2), 309–314 (1979).
- [96] D. H. Gregory, P. M. O'Meara, A. G. Gordon, J. P. Hodges, S. Short, J. D. Jorgensen, »Structure of lithium nitride and transition-metal-doped derivatives,  $\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}$ ): A powder neutron diffraction study«, *Chem. Mater.* **14** (5), 2063–2070 (2002).
- [97] S. Wu, Z. Dong, F. Boey, P. Wu, »Electronic structure and vacancy formation of  $\text{Li}_3\text{N}$ «, *Appl. Phys. Lett.* **94** (17), 172104 (2009).
- [98] S. Wu, Z. Dong, P. Wu, F. Boey, »Effect of transition metal ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) substitution on electronic structure and vacancy formation of  $\text{Li}_3\text{N}$ «, *J. Mater. Chem.* **21**, 165–170 (2011).
- [99] A. G. Gordon, R. I. Smith, C. Wilson, Z. Stoeva, D. H. Gregory, »Crystal growth, defect structure and magnetism of new  $\text{Li}_3\text{N}$ -derived lithium nitridocobaltates«, *Chem. Commun.* (24), 2812–2813 (2004).
- [100] D. Muller-Bouvet, J. P. Pereira-Ramos, S. Bach, P. Willmann, A. Michalowicz, »Effect of cobalt substitution on  $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{N}$  local structure: A XAS investigation«, *Inorg. Chem.* **53** (12), 6127–6131 (2014).
- [101] J. B. Ducros, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, P. Willmann, »Comparison of the electrochemical properties of metallic layered nitrides containing cobalt, nickel and copper in the 1 V–0.02 V potential range«, *Electrochem. Commun.* **9** (10), 2496–2500 (2007).
- [102] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, »Density functional study of first row transition metal dihalides«, *The Journal of Chemical Physics* **109** (17), 7252–7262 (1998).
- [103] F. R. Wagner, P. Novák, »Chemical bonding induced large local magnetic effects in  $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ «, Scientific Reports 2001–2002, MPI für CPfS, Dresden (2003).

- 
- [104] L. Xu, Z. Zangeneh, R. Yadav, S. Avdoshenko, J. van den Brink, A. Jesche, L. Hozoi, »Spin-reversal energy barriers of 305 K for  $\text{Fe}^{2+}$   $d^6$  ions with linear ligand coordination«, *Nanoscale* (2017).
- [105] G. M. Cole, B. B. Garrett, »Atomic and molecular spin-orbit coupling constants for 3d transition metal ions«, *Inorg. Chem.* **9** (8), 1898–1902 (1970).
- [106] Quantum Design, 6325 Lusk Boulevard, San Diego, CA 92121, USA, »*Magnetic Property Measurement System<sup>®</sup> MPMS 3 user's manual*«, 14 Aufl., part Number 1500-100, F0 (2014).
- [107] M. Seidler, »*Optimierung der Messwertanalyse bei SQUID Magnetometrie*«, Bachelorarbeit, Universität Augsburg (2018).
- [108] J. Banhart, H. Ebert, J. Voitländer, H. Winter, »Diamagnetic susceptibility of pure metals and binary alloys«, *J. Magn. Magn. Mater.* **61** (3), 221–224 (1986).
- [109] P. Höhn, S. Hoffmann, J. Hunger, S. Leoni, F. Nitsche, W. Schnelle, R. Kniep, » $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{N}_2$ , a metastable nitride in the system Ca–N«, *Chemistry – A European Journal* **15** (14), 3419–3425 (2009).
- [110] L. D. Jennings, C. A. Swenson, »Effects of pressure on the superconducting transition temperatures of Sn, In, Ta, Tl, and Hg«, *Phys. Rev.* **112**, 31–43 (1958).
- [111] A. Jesche, P. C. Canfield, »Single crystal growth from light, volatile and reactive materials using lithium and calcium flux«, *Philos. Mag.* **94** (21), 2372–2402 (2014).
- [112] P. C. Canfield, I. R. Fisher, »High-temperature solution growth of intermetallic single crystals and quasicrystals«, *J. Cryst. Growth* **225** (2–4), 155–161 (2001).
- [113] P. C. Canfield, »Solution growth of intermetallic single crystals: A beginners guide«, E. Belin-Ferré (Hg.), »Properties and applications of complex intermetallics«, 93–111, World Scientific (2009).
- [114] Z. Fisk, J. P. Remeika, »Growth of single crystals from molten metal fluxes«, K. A. Gschneidner, L. Eyring (Hg.), »Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths«, Bd. 12, Elsevier, Amsterdam (1989).

- [115] P. C. Canfield, Z. Fisk, »Growth of single crystals from metallic fluxes«, *Philos. Mag. B* **65** (6), 1117–1123 (1992).
- [116] J. Sangster, A. D. Pelton, »The Li-N (lithium-nitrogen) system«, *J. Phase Equilib.* **13** (3), 291–296 (1992).
- [117] H. W. Davison, »Compilation of thermophysical properties of liquid lithium«, Technical note D-4650, NASA, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio (1968).
- [118] »Sicherheitsdatenblatt Iron powder, -22 mesh, Puratronic<sup>®</sup>, CAS-Nummer: 7439-89-6«, Druckdatum: 06.09.2018, überarbeitet am 06.09.2018, <https://www.alfa.com/de/content/msds/German/10621.pdf>.
- [119] »Sicherheitsdatenblatt Nickel wire, CAS-Nummer: 7440-02-0«, Druckdatum: 14.02.2018, überarbeitet am 14.02.2018, <https://www.alfa.com/de/content/msds/German/43761.pdf>.
- [120] »Sicherheitsdatenblatt Lithium nitride, CAS-Nummer: 26132-62-3«, Druckdatum: 23.10.2015, überarbeitet am 25.10.2013, <https://www.alfa.com/de/content/msds/German/35479.pdf>.
- [121] M. Fix, H. Schumann, S. Jantz, F. Breitner, A. Leineweber, A. Jesche, »Iron single crystal growth from a lithium-rich melt«, *J. Cryst. Growth* **486**, 50–55 (2018).
- [122] L. R. Bidwell, R. Speiser, »Unit-cell dimensions of Ni-Pd alloys at 25 and 900°C«, *Acta Crystallogr.* **17** (11), 1473–1474 (1964).
- [123] M. Baker, »Zwischenstandsbericht zu RIXS-Messungen im Juli 2018«, unveröffentlicht (2018).
- [124] A. Jesche, M. Fix, A. Kreyssig, W. R. Meier, P. C. Canfield, »X-Ray diffraction on large single crystals using a powder diffractometer«, *Philos. Mag.* **96** (20), 2115–2124 (2016).
- [125] H. J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Strössner, K. Syassen, »Phase transformations of lithium nitride under pressure«, *Angew. Chem. Int. Ed.* **27** (8), 1101–1103 (1988).

- 
- [126] W. I. F. David, M. O. Jones, D. H. Gregory, C. M. Jewell, S. R. Johnson, A. Walton, P. P. Edwards, »A mechanism for non-stoichiometry in the lithium amide/lithium imide hydrogen storage reaction«, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (6), 1594–1601 (2007).
- [127] T. Grünwald, »Strukturelle Stabilität und magnetische Eigenschaften von Eisen-dotiertem Lithiumnitrid«, Bachelorarbeit, Universität Augsburg (2015).
- [128] J. Atkinson, E. del Barco, »Report on magnetization studies of Fe-doped  $\text{Li}_3\text{N}$  at UCF«, unveröffentlicht (2014).
- [129] R. Giraud, W. Wernsdorfer, A. Tkachuk, D. Mailly, B. Barbara, »Tunneling of magnetization versus spin-phonon and spin-spin transitions in  $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ «, *J. Magn. Magn. Mater.* **242–245**, 1106–1108 (2002).
- [130] W. Wernsdorfer, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Cornia, V. Villar, C. Paulsen, »Effects of nuclear spins on the quantum relaxation of the magnetization for the molecular nanomagnet  $\text{Fe}_8$ «, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2965–2968 (2000).
- [131] N. Ishikawa, »Single molecule magnet with single lanthanide ion«, *Polyhedron* **26** (9–11), 2147–2153 (2007).
- [132] Y. C. Chen, J. L. Liu, W. Wernsdorfer, D. Liu, L. F. Chibotaru, X. M. Chen, M. L. Tong, »Hyperfine-interaction-driven suppression of quantum tunneling at zero field in a holmium(III) Single-Ion Magnet«, *Angew. Chem.* **129** (18), 5078–5082 (2017).
- [133] D. A. Garanin, »Spin tunnelling: a perturbative approach«, *J. Phys. A: Math. Gen.* **24** (2), L61 (1991).
- [134] F. Hartmann-Boutron, »A simple derivation of the tunneling splitting for large quantum spins«, *J. Phys. I* **5** (10), 1281–1300 (1995).
- [135] R. Caciuffo, G. Amoretti, A. Murani, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, »Neutron spectroscopy for the magnetic anisotropy of molecular clusters«, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4744–4747 (1998).

- [136] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. M. Hernandez, X. X. Zhang, J. Tejada, E. Molins, R. Ziolo, »Effect of a transverse magnetic field on resonant magnetization tunneling in high-spin molecules«, *J. Appl. Phys.* **81** (8), 3978–3980 (1997).
- [137] D. N. Hendrickson, G. Christou, W. Wernsdorfer, S. O. Hill, N. Aliaga-Alcade, S. Bhaduri, R. S. Edwards, S. M. J. Aubin, Z. Sun, »Half-integer spin molecular nanomagnets«, *MRS Proceedings* **746**, Q1.1 (2002).
- [138] R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru, R. E. P. Winpenny, »Magnetic relaxation pathways in lanthanide single-molecule magnets«, *Nat. Chem.* **5** (8), 673–678 (2013).
- [139] E. Segal, W. Wallace, »Rare-earth ions in a hexagonal field I«, *J. Solid State Chem.* **2** (3), 347–365 (1970).
- [140] R. Boča, »*Theoretical foundations of molecular magnetism*«, Elsevier, Amsterdam (1999).
- [141] E. Segal, W. Wallace, »Rare earth ions in a hexagonal field II«, *J. Solid State Chem.* **6** (1), 99–118 (1973).
- [142] E. Segal, W. Wallace, »Rare earth ions in a hexagonal field III«, *J. Solid State Chem.* **11** (3), 203–213 (1974).
- [143] E. del Barco, private Mitteilung (2019).
- [144] I. G. Rau, S. Baumann, S. Rusponi, F. Donati, S. Stepanow, L. Gragnaniello, J. Dreiser, C. Piamonteze, F. Nolting, S. Gangopadhyay, O. R. Albertini, R. M. Macfarlane, C. P. Lutz, B. A. Jones, P. Gambardella, A. J. Heinrich, H. Brune, »Reaching the magnetic anisotropy limit of a 3d metal atom«, *Science* **344** (6187), 988–992 (2014).
- [145] J. A. Mydosh, »*Spin glasses: an experimental introduction*«, Taylor & Francis, London + Washington, DC (1993).
- [146] K. S. Cole, R. H. Cole, »Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics«, *J. Chem. Phys.* **9** (4), 341–351 (1941).

- 
- [147] Y. N. Guo, G. F. Xu, P. Gamez, L. Zhao, S. Y. Lin, R. Deng, J. Tang, H. J. Zhang, »Two-step relaxation in a linear tetranuclear dysprosium(III) aggregate showing Single-Molecule Magnet behavior«, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (25), 8538–8539 (2010).
- [148] M. Grahl, J. Kötzler, I. Seßler, »Correlation between domain-wall dynamics and spin-spin relaxation in uniaxial ferromagnets«, *J. Magn. Magn. Mater.* **90–91**, 187–188 (1990).
- [149] D. S. Krylov, F. Liu, A. Brandenburg, L. Spree, V. Bon, S. Kaskel, A. U. B. Wolter, B. Büchner, S. M. Avdoshenko, A. A. Popov, »Magnetization relaxation in the single-ion magnet DySc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>: quantum tunneling, magnetic dilution, and unconventional temperature dependence«, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 11656–11672 (2018).
- [150] A. L. Barra, F. Bencini, A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Paulsen, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, »Tuning the magnetic properties of the high-spin molecular cluster Fe<sub>8</sub>«, *ChemPhysChem* **2** (8–9), 523–531 (2001).
- [151] F. Liu, D. S. Krylov, L. Spree, S. M. Avdoshenko, N. A. Samoylova, M. Rosenkranz, A. Kostanyan, T. Greber, A. U. B. Wolter, B. Büchner, A. A. Popov, »Single molecule magnet with an unpaired electron trapped between two lanthanide ions inside a fullerene«, *Nat. Commun.* **8**, 16098 (2017).
- [152] I. Koponen, »Random transition rate model of stretched exponential relaxation«, *J. Non-Cryst. Solids* **189** (1), 154–160 (1995).
- [153] R. Orbach, »On the theory of spin-lattice relaxation in paramagnetic salts«, *Proc. Phys. Soc.* **77** (4), 821–826 (1961).
- [154] R. Orbach, B. Bleaney, »Spin-lattice relaxation in rare-earth salts«, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **264** (1319), 458–484 (1961).
- [155] R. L. Carlin, »*Magnetochemistry*«, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1986).
- [156] W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Mailly, C. Paulsen, »Observation of the distribution of molecular spin states by resonant quantum tunneling of the magnetization«, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3903–3906 (1999).

- [157] D. Shi, M. Xu, »Nonlinear logarithmic time decay of magnetization in a single crystal of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ «, *Phys. Rev. B* **44**, 4548–4552 (1991).
- [158] A. Fort, A. Rettori, J. Villain, D. Gatteschi, R. Sessoli, »Mixed quantum-thermal relaxation in  $\text{Mn}_{12}$  acetate molecules«, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 612–615 (1998).
- [159] F. Fominaya, J. Villain, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, A. Fort, A. Caneschi, »Magnetic-field-dependent thermodynamics of  $\text{Mn}_{12}$ -acetate single crystals at low temperatures«, *Phys. Rev. B* **59**, 519–528 (1999).
- [160] D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, »Slow magnetic relaxation in a high-spin iron(II) complex«, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (4), 1224–1225 (2010).
- [161] M. S. Fataftah, J. M. Zadrozny, D. M. Rogers, D. E. Freedman, »A mononuclear transition metal Single-Molecule Magnet in a nuclear spin-free ligand environment«, *Inorg. Chem.* **53** (19), 10716–10721 (2014).
- [162] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D. N. Hendrickson, G. Christou, »Spin-spin cross relaxation in Single-Molecule Magnets«, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 197201 (2002).
- [163] B. Barbara, R. Giraud, W. Wernsdorfer, D. Mailly, P. Lejay, A. Tkachuk, H. Suzuki, »Evidence for resonant magnetic tunneling of rare-earth ions: From insulating to metallic matrix«, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276, Part 2**, 1024–1029 (2004).
- [164] S. Bertaina, B. Barbara, R. Giraud, B. Z. Malkin, M. V. Vanuynin, A. I. Pominov, A. L. Stolov, A. M. Tkachuk, »Cross-relaxation and phonon bottleneck effects on magnetization dynamics in  $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$ «, *Phys. Rev. B* **74**, 184421 (2006).
- [165] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, R. Schilling, »Tunneling of a large spin via hyperfine interactions«, *Phys. Rev. B* **61**, 12204–12208 (2000).
- [166] R. G. Hayes, »Ligand hyperfine couplings and the structure of transition-metal complexes«, aus T. F. Yen (Hg.), »Electron spin resonance of metal complexes«, 23–32, Springer US, New York, NY (1969).



- 
- [167] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, »Nonadiabatic Landau-Zener tunneling in Fe<sub>8</sub> molecular nanomagnets«, *Europhys. Lett.* **50** (4), 552–558 (2000).
- [168] R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Sorace, A. Cornia, W. Wernsdorfer, »Isotopic effect on the quantum tunneling of the magnetization of molecular nanomagnets«, *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 1954–1960 (2001).
- [169] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, »Landau-Zener tunneling of a single Tb<sup>3+</sup> magnetic moment allowing the electronic read-out of a nuclear spin«, *Phys. Rev. B* **87**, 195412 (2013).
- [170] K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, »Isotopic compositions of the elements 1997«, *Pure and Appl. Chem.* **70** (1), 217–235 (1998).
- [171] G. H. Fuller, »Nuclear spins and moments«, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5** (4), 835–1092 (1976).
- [172] S. A. Bräuning, A. Jesche, S. Kamusella, F. Seewald, M. Fix, R. Sarkar, A. A. Zvyagin, H. H. Klauss, »Magnetic field tuning of low energy spin dynamics in the single-atomic magnet Li<sub>2</sub>(Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)N«, ArXiv:1909.12774 (2019).
- [173] M. Kofu, »Report zu inelastischer Neutronenstreuung an Li<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>N«, unveröffentlicht (2019).
- [174] N. I. Agladze, M. N. Popova, G. N. Zhizhin, V. J. Egorov, M. A. Petrova, »Isotope structure in optical spectra of LiYF<sub>4</sub>:Ho<sup>3+</sup>«, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 477–480 (1991).
- [175] S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I. N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov, B. Barbara, »Rare-earth solid-state qubits«, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 39 (2007).
- [176] B. G. Enrique, »Optical spectrum and magnetic properties of Er<sup>3+</sup> in CaWO<sub>4</sub>«, *J. Chem. Phys.* **55** (5), 2538–2549 (1971).



## Danksagung

Anton, vielen Dank, dass ich dieses Projekt in deiner Gruppe durchführen durfte. Du hattest stets Zeit und ein offenes Ohr für all meine Fragen und hast mich rundum gut betreut.

Professor Albrecht, Ihnen danke ich herzlich dafür, dass Sie sich als Gutachter und Prüfer zur Verfügung gestellt haben.

Priv.-Doz. Dr. Krug von Nidda, danke, dass Sie sich als mündlicher Prüfer zur Verfügung gestellt haben – und auch für die aufschlussreichen Diskussionen, die mich schon während meiner Zeit als Bachelorstudent weiterbrachten.

Professor Chioncel, ich danke Ihnen dafür, dass Sie den Vorsitz für die mündliche Prüfung übernommen haben.

Paddy, vielen Dank für die zahlreichen Gespräche. Du konntest mir immer aushelfen, wenn ich in theoretischen Belangen nicht mehr weiter wusste. Vielen Dank auch für das ausführliche Korrekturlesen. Wer möchte schon gerne einen akademischen Grad?

Elias, auch dir möchte ich für die hilfreichen Diskussionen danken – und für die Nachhilfe in Quantenmechanik.

Mario, vielen Dank fürs Korrekturlesen, Diskutieren, Kinderbetreuen...

Franzi, danke dir für die Synthese einiger Proben und die angenehme Atmosphäre im Büro. Vielen Dank dafür auch an meine anderen Bürokollegen: Alex, Ina, Sebastian und Betty. Ich habe mich in meiner zeitweise zweiten Heimat immer sehr wohl gefühlt.

Mein besonderer Dank gilt Alex Herrnberger und Klaus Wiedenmann für die kompetente Unterstützung in technischen Belangen, sowie Andrea Mohs für die Durchführung der ICP-Messungen.

Vielen Dank auch an Christine und Lore für den unermüdlichen Einsatz im Papierkrieg.

Außerdem möchte ich allen Kollaborationspartnern danken. Insbesondere Stefan Jantz für die Durchführung der Pulver-XRD-Experimente, Florian Jung für den 3D-Druck der Probenhalter, sowie Michael Baker, Enrique del Barco und Andrey Zvyagin für die schnelle und aufschlussreiche Beantwortung meiner Fragen, sowie der Arbeitsgruppe um Hans-Henning Klauß für anregende Diskussionen.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre möchte ich außerdem allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Experimentalphysik VI meinen tiefen Dank aussprechen. Insbesondere gilt dies allen Mitgliedern der Emmy-Noether Gruppe: Tanita, Franzi, Andi und Theo.

Ich danke außerdem allen guten Freunden, Verwandten und Kollegen, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei der Frau bedanken, ohne die das Leben nur halb so schön und diese Arbeit unmöglich gewesen wäre:

Ina. Du hast mir in dieser anstrengenden Zeit stets den Rücken frei gehalten und warst immer für mich da, ob zu Hause oder im Büro, bei fachlichen Diskussionen, beim Korrekturlesen oder zur Kinderbetreuung, wenn's mal wieder später wurde. Auch hast du mir die dringend notwendige moralische Unterstützung gegeben, wenn, wie so oft, Durchhaltevermögen gefragt war. Vielen Dank, dass es dich gibt!